

**Selektiver Gassensor auf der Basis
hochtemperaturstabiler piezoelektrischer
Langasitresonatoren**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von
DIPL.-ING. (FH) DENNY RICHTER
geboren in Freiberg

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:
12. November 2010

Vorsitzender der Prüfungskommission: Herr Prof. Dr. A. Wolter
Hauptberichterstatter: Herr. Prof. Dr. H. Fritze
Berichterstatter: Herr Prof. Dr. P. Hauptmann

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation und Aufgabenstellung	1
2. Stand der Forschung	5
2.1. Konventionelle Sensoren und Anwendungen	5
2.1.1. Übersicht über Sensorprinzipien von Gassensoren . .	5
2.1.2. Metalloxidgassensoren	7
2.1.3. CO-Detektion in Brennstoffzellen	14
2.2. Resonante Sensoren	15
2.2.1. Arten resonanter Sensoren	15
2.2.2. Die resonante Mikrowaage	18
2.2.3. Die radiale Verteilung der Masseempfindlichkeit . .	21
2.2.4. Physikalisches Modell und Ersatzschaltbild des Re- sonators	25
2.2.5. Resonanzspektrum	30
2.2.6. Piezoelektrische Materialien für Hochtemperaturan- wendungen	33
2.2.7. Resonante Gassensoren	38
2.2.8. Miniaturisierung	40
3. Experimentelles	43
3.1. Probenpräparation	43
3.1.1. Resonatoren	43
3.1.2. Elektroden	44
3.1.3. Sensorschichten	45
3.1.4. Mikrostrukturierung von Langasit	48
3.2. Messaufbau und Messwertaufnahme	52
3.2.1. Messaufbau	52
3.2.2. Messwertaufnahme	52

4. Ergebnisse und Diskussion	61
4.1. Sensoreffekte und Designparameter	61
4.1.1. Elektrodengeometrien	61
4.1.2. Leitfähigkeitsverhalten von TiO_2 - und CeO_2 - Sensorschichten in Abhängigkeit des Sauerstoffpar- tialdrucks	63
4.1.3. Einfluss geometrischer Parameter	66
4.1.4. Änderung der Resonanzfrequenz durch Variation der effektiven Elektrodenfläche	72
4.1.5. Temperaturkompensation im Leitfähigkeits- und Mi- krowaagemodus	74
4.1.6. Änderung der Materialparameter / Flächenänderung	77
4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO - Atmosphären	83
4.2.1. TiO_2	83
4.2.2. CeO_2	86
4.3. Mikrostrukturierte Sensoren	100
4.3.1. Charakterisierung von Membranen	100
4.3.2. Mikrostrukturierte Gassensoren	104
4.3.3. Bewertung der Verwendung mikrostrukturierter Membranen als Gassensoren	109
4.4. Messsystem	110
4.5. Rußsensor	113
5. Zusammenfassung und Ausblick	117
A. Kröger-Vink-Notation	121
B. Schichtherstellung mittels Siebdruck	123
Literaturverzeichnis	127
Danksagung	143
Eidesstattliche Erklärung	147
Lebenslauf	151

Zusammenfassung

Durch die wachsende Bedeutung von Hochtemperaturprozessen in kleinen und mittleren Anlagen zur dezentralen Energieversorgung, wie zum Beispiel Brennstoffzellenreformern und Kleinverbrennungsanlagen, steigt auch der Bedarf an Messsystemen zur Regelung dieser Prozesse. Insbesondere im Bereich hoher Temperaturen fehlen jedoch langzeitstabile und kostengünstige Technologien und Verfahren zur selektiven Detektion von Gasen. Resistive Gassensoren, welche allein die Änderungen der elektrischen Eigenschaften von Sensorschichten nutzen, zeigen bei hohen Temperaturen im Allgemeinen eine hohe Querempfindlichkeit.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung eines Sensorkonzeptes zur selektiven Detektion reduzierender Gase im Hochtemperaturbereich. Die Sensoren sollen dabei vor allem im Bereich der Hochtemperaturbrennstoffzellen bzw. in Reformern für Niedertemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden. Um eine im Vergleich zu herkömmlichen Metalloxidgassensoren höhere Selektivität zu ermöglichen, werden die Vorteile resonanter und resistiver Sensoren kombiniert. Grundlage der Sensorelemente bildet eine hochtemperaturstabile Mikrowaage aus Langasit, welche grundsätzlich bis nahe an den Schmelzpunkt des Materials von 1470 °C betrieben werden kann.

Das Sensorkonzept ermöglicht die Bestimmung elektrischer und mechanischer Eigenschaften von Metalloxidschichten, wie CeO_2 , TiO_2 oder SnO_2 . Die Nutzung unterschiedlicher Elektrodengeometrien für verschiedene Sensormodi ermöglicht hierbei eine Trennung der Schichteigenschaften.

Im Leitfähigkeitsmodus befindet sich die Sensorschicht auf der kleineren Elektrode und überlappt diese. Dies führt bei einer Variation der Sensorschichtleitfähigkeit durch den Einfluss eines Gases zu einer Veränderung der effektiven Elektrodenfläche des Resonators. Bei einer Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche kommt es in Folge der inhomogenen

Masseverteilung und der Veränderung der Masseempfindlichkeitsverteilung auf dem Resonator zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz. Es wurde ein physikalisches Modell des Messeffektes erstellt, welches eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den tatsächlich gemessenen Resonanzfrequenzänderungen zeigt.

Im sogenannten Mikrowaagemodus befindet sich die Sensorschicht auf der größeren Elektrode und ist auch kleiner als diese. So können sich nur Änderungen der mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise Masse oder Steifigkeit der Sensorschicht, auf das Resonanzverhalten auswirken. Durch die simultane Verwendung verschiedener Sensorschichten, wie CeO_2 und TiO_2 , lässt sich eine selektive Bestimmung verschiedener H_2/CO -Gemische sowie des Sauerstoffpartialdruckes erreichen. Anhand des Rauschverhaltens der Resonatoren lässt sich eine Genauigkeit der Sensoren von etwa 1,8 % CO in H_2 erwarten.

Um eine Steigerung der Sensitivität zu erreichen, wurde ein geeigneter Prozess zur nasschemischen Strukturierung von Langasit mittels Phosphorsäure erarbeitet und mikrostrukturierte Langasitmembranen mit Grundfrequenzen bis zu 60 MHz hergestellt. Die hergestellten Membranen können bis zu Temperaturen von mindestens 900 °C betrieben werden, wobei konvex geformte Resonatoroberflächen signifikant höhere Q-Faktoren und weniger Nebenmoden aufwiesen als Resonatoren mit planer Oberfläche. Mit Sensorschichten versehene mikrostrukturierte Langasitmembranen weisen eine signifikant höhere Resonanzfrequenzänderung auf als konventionelle Resonatoren unter vergleichbaren Bedingungen.

1. Einleitung

1.1. Motivation und Aufgabenstellung

Durch die wachsende Bedeutung von Hochtemperaturprozessen in kleinen und mittleren Anlagen zur dezentralen Energieversorgung, wie zum Beispiel Brennstoffzellenreformern und Kleinverbrennungsanlagen, steigt auch der Bedarf an Messsystemen zur Regelung dieser Prozesse. Dieses erhöhte Interesse ist sowohl ökologisch als auch ökonomisch motiviert. Zum einen fordern immer strengere Umweltauflagen eine Reduktion des Schadstoffausstoßes, zum anderen lässt sich durch eine verbesserte Prozeßregelung eine Einsparung an Brennstoff und eine Erhöhung der Lebensdauer der Anlagen erreichen.

Im Bereich der Brennstoffzellen kommt dem Prozessmonitoring eine essentielle Bedeutung zu. Eine direkte Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff ist auf Grund der fehlenden Infrastruktur, der unzureichenden Speichermöglichkeiten sowie der vergleichsweise schwierigen Handhabbarkeit derzeit kaum großflächig realisierbar. Daher wird der Einsatz von konventionellen Brennstoffen, wie Diesel oder Methanol, von vielen Herstellern favorisiert [1]. Diese Brennstoffe können beispielsweise in Hochtemperaturbrennstoffzellen, wie Festoxidbrennstoffzellen (SOFC, solid oxide fuel cell), direkt eingesetzt oder für den Einsatz in Niedertemperaturbrennstoffzellen, wie den Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEM-BZ), reformiert werden.

Ein typischer Reformierungsprozess ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Im ersten Schritt wird der Brennstoff bei hohen Temperaturen unter Zugabe von Wasserdampf (H_2O) und Sauerstoff (O_2) zu Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) umgewandelt. CO führt jedoch durch die starke Bindung an die platinbeschichteten Membranen zu einer Verminderung der Leistungsfähigkeit der PEM-Brennstoffzellen, die bis zu einem Totalausfall gehen kann (Katalysatorvergiftung) [2]. Der CO -Gehalt in der Zelle darf dabei nur im Bereich von 100 ppm bei Niedertemperatur- bis

1. Einleitung

zu zwei Prozent bei Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen liegen [3]. Der CO-Gehalt am Ausgang des Reformers beträgt etwa 10 bis 15 %, so dass weitere Reinigungsschritte notwendig sind, um den CO-Anteil zu senken. In einer nachfolgenden Shift-Reaktion wird CO unter Zugabe von Wasserdampf zu CO_2 und H_2 umgewandelt. Das verbleibende CO wird in einem letzten Gasreinigungsschritt katalytisch zu CO_2 oxidiert.

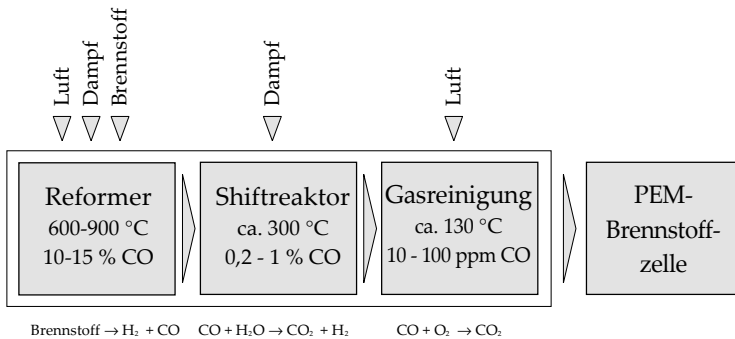


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung des Reformierungsprozesses für Brennstoffzellensysteme mit anschließender Gasreinigung [4].

Geeignete Sensorprinzipien zur Messung des CO-Gehaltes stehen nur bei niedrigen Temperaturen, d. h. nach dem letzten Gasreinigungsschritt, zur Verfügung. An dieser Stelle ist eine sinnvolle Regelung des Reformierungsprozesses kaum möglich. Nur noch eine komplette Abstimmung der Gaszuführung und damit ein Abschalten der Brennstoffzelle ist hier realisierbar. Bisher erfolgt die Steuerung des Reformierungsprozesses mit Hilfe von Kennlinien, welche in Laborversuchen an Prototypen bestimmt werden. Auf Alterungsprozesse, Systemfehler, Schwankungen der Kraftstoffzusammensetzung sowie Veränderungen von Umgebungsbedingungen kann somit nicht aktiv reagiert werden, wodurch die Effizienz des Reformierungsprozesses stark abfallen kann.

Um eine aktive Regelung des Reformierungsprozesses zu ermöglichen sind Sensoren direkt in der ersten Reformerstufe notwendig, welche ei-

ne selektive Detektion reduzierender Gase bei hohen Temperaturen erlauben. Eine Unterscheidung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff im Hochtemperaturbereich ist bisher nur mittels optischer Technologien möglich. Optische Sensoren ermöglichen zwar Messungen der Gaskonzentration, sind aber bedingt durch ihren hohen Preis für kleine und mittlere Anlagen nicht geeignet. Sensorsysteme, welche auf den elektrischen Eigenschaften von Sensorschichten basieren, sind zwar durch ihren einfachen Aufbau und die Herstellung in großen Stückzahlen vergleichsweise preiswert, bieten aber nur eine eingeschränkte Selektivität hinsichtlich verschiedener Gase. Eine Unterscheidung von CO und H₂ bei hohen Temperaturen ist mit ihnen nicht möglich, da unterschiedliche Konzentrationen dieser beiden Gase zu identischen Leitfähigkeiten führen können.

Aus diesem Grund soll ein neues Sensorkonzept entwickelt werden, bei dem neben den elektrischen auch die mechanischen Eigenschaften einer Sensorschicht ermittelt werden. Mit der simultanen Auswertung beider Messgrößen soll eine selektivere Bestimmung der Gaszusammensetzung erreicht werden. Die Grundlagen und Leistungsfähigkeit dieses Sensorprinzips sollen in dieser Arbeit anhand der Unterscheidung von CO und H₂ bei hohen Temperaturen untersucht und dargestellt werden.

Die Basis des Sensorprinzips bildet eine resonante Mikrowaage, welche die Bestimmung mechanischer und elektrischer Eigenschaften von keramischen Sensorschichten bei hohen Temperaturen ermöglicht. Die Einsatzfähigkeit bei hohen Temperaturen wird dabei durch die Verwendung neuer piezoelektrischer Materialien, wie Langasit (La₃Ga₅SiO₁₄) und Galliumorthophosphat (GaPO₄), erreicht. Bisher wird für resonante Sensoren meist Quarz eingesetzt, welcher bei einer Temperatur von 573 °C eine Phasenumwandlung durchläuft und bereits bei etwa 350 °C eine Dämpfung aufweist, die eine Bestimmung der Resonanzfrequenz erschwert. Langasit und Galliumorthophosphat hingegen zeigen bis zu Temperaturen von 1473 °C bzw. 970 °C ein messbares Resonanzspektrum, so dass sich der Einsatzbereich resonanter Sensoren mit diesen Materialien stark erweitert. Die im Gegensatz zu GaPO₄ gute kommerzielle Verfügbarkeit von Langasit ermöglicht eine Verwendung in großen Stückzahlen. Die Untersuchungen in dieser Arbeit konzentrieren sich daher auf eine Anwendung von Langasit als Grundlage resonanter Hochtemperatursensoren.

1. Einleitung

Im ersten Teil der Arbeit wird der derzeitige Stand der Forschung aufgezeigt. Das Augenmerk wird vor allem auf den resistiven und resonanten Sensoren liegen, da diese die Grundlage des hier verwendeten Sensorprinzips bilden. Ein Abschnitt ist den bisherigen Ansätzen der Detektion von CO in wasserstoffhaltigen Atmosphären gewidmet.

Im Anschluss daran werden die Grundlagen des Sensorsystems untersucht. Von besonderem Interesse ist hierbei der Einfluss unterschiedlicher Elektroden- und Sensorschichtgeometrien auf das Resonanzverhalten der beschichteten Resonatoren. Bei Messungen in Gasgemischen wird das Potenzial verschiedener Sensorschichtmaterialien zur Unterscheidung von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid demonstriert.

Eine Verbesserung der Sensoren bezüglich der Sensitivität lässt sich bei resonanten Sensoren durch eine Miniaturisierung der Sensoren erwarten. Zudem lassen sich auf diese Weise Membranarrays mit verschiedenen Sensorschichten auf nur einem Substrat realisieren. Im ersten Schritt ist hierzu die Erarbeitung geeigneter Methoden zur Strukturierung von Langasit notwendig. Die so hergestellten Membranarrays werden auf ihre Hochtemperatur- und Sensoreigenschaften untersucht und charakterisiert. Für ein kommerziell einsetzbares Sensorsystem sind neben den eigentlichen Sensorelementen noch weitere Komponenten notwendig. Im Rahmen eines öffentlich geförderten Verbundprojektes wurde daher ein Funktionsmuster aufgebaut, welches neben den Resonatoren geeignete Hochtemperaturhalterungen sowie spezialisierte Messelektronik umfasst.

Neben einem Einsatz in resonanten Gassensoren bieten sich hochtemperaturstabile Resonatoren auch für andere Anwendungsbereiche an und überwinden Beschränkungen bisher vorhandener Sensoren. Als Beispiel wird zum Abschluss dieser Arbeit das Potenzial dieser Resonatoren zur Rußdetektion aufgezeigt.

2. Stand der Forschung

2.1. Konventionelle Sensoren und Anwendungen

2.1.1. Übersicht über Sensorprinzipien von Gassensoren

Zur Detektion von Gasen existiert eine Vielzahl von Konzepten welche sich stark in ihrem Funktionsprinzip und ihren Leistungsmerkmalen unterscheiden. Das Sensorprinzip muss daher anhand der spezifischen Anwendung ausgewählt und optimiert werden. Prinzipiell lassen sich chemische Sensoren anhand ihres Funktionsprinzips in folgende Hauptgruppen einteilen.

Optische Sensoren

Sie beruhen auf der Wellenlängenabhängigkeit der Absorption elektromagnetischer Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes oder der Infrarotstrahlung von der Art des Gases. Der Vorteil dieser Sensoren liegt in der hohen Selektivität des Verfahrens, da sich bestimmte Absorptionsbanden genau einer Gasart zuordnen lassen und über die Stärke der Absorption eine Aussage über die Konzentration der jeweiligen Spezies gemacht werden kann. Nachteilig sind die hohen Kosten solcher Systeme, so dass sie vor allem in Laboren zur Gasanalyse und in großen Industrieanlagen zu finden sind. Für kleinere Systeme oder als Massenprodukt sind sie daher kaum geeignet. Auch eine Integration in Hochtemperatursysteme ist schwierig zu realisieren, da hierfür ein optischer Zugang vorhanden sein muss.

Kalorimetrische Sensoren

Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind Wärmetönungssensoren, welche zur Detektion von brennbaren Gasen eingesetzt werden. Das Prinzip beruht dabei auf der Messung der bei einer katalytischen Reaktion ent-

2. Stand der Forschung

stehenden Wärme. Der Aufbau solcher Sensoren ist vergleichsweise einfach und für die Massenproduktion geeignet. Trotz ihrer Sensitivität bezüglich brennbarer Gase weisen die Sensoren nur eine geringe Selektivität auf, so dass eine Unterscheidung einzelner Gase mit ihnen nicht möglich ist.

Elektrochemische Sensoren

Eine hohe Selektivität und Sensitivität bezüglich bestimmter Gase lässt sich mit Sensoren auf der Basis ionenleitender Materialien erreichen. Der am weitesten verbreitete Sensor dieser Gruppe ist die potentiometrische Lambdasonde, die sich heute in fast jedem Fahrzeug mit Ottomotor befindet und dort für die Überwachung des Sauerstoffgehaltes im Abgas verantwortlich ist. Da das verwendete Sensormaterial für die zu messende Gasspezies ionenleitend sein muss, kann eine hohe Selektivität erreicht werden. Dies ist auch der Grund, weshalb sich diese Systeme nicht einfach auf andere Gasarten erweitern lassen und daher für einen universellen Messeinsatz ungeeignet sind.

Massensensitive Sensoren

Massensensitive Sensoren beruhen auf der Änderung der Resonanzfrequenz eines schwingenden Substrates durch Einfluss einer Masse. Massensensitive Sensoren weisen auf Grund des zur Resonanzfrequenz proportionalen Signals eine sehr hohe Empfindlichkeit auf. Die Sensoreigenschaften werden vor allem vom Vermögen der Sensorschicht bestimmt, Gasmoleküle selektiv zu absorbieren. Einsatz finden diese Sensoren daher zum Beispiel im Bereich der Biosensorik, bei denen sich Enzyme sehr selektiv an bestimmte Biomoleküle binden können. Des Weiteren kommen oft polymere Sensorschichten zum Einsatz, welche auf die Absorption bestimmter Gasarten mit einer Änderung ihre Masse oder Viskosität reagieren und so eine Frequenzänderung hervorrufen. Durch die Verwendung von Quarz als Resonatormaterial und von polymeren Sensorschichten war ein Einsatz dieses Sensortyps bisher auf niedrige Temperaturen beschränkt.

Resistive Sensoren

Bei vielen Metalloxiden führt der Einfluss bestimmter Gase bei höheren Temperaturen zu einer Veränderung der elektrischen Eigenschaften. Dieser Effekt lässt sich zur Gaskdetektion nutzen. Der prinzipielle Aufbau ist dabei vergleichsweise einfach, so dass sich resistive Sensoren kostengünstig in großen Stückzahlen herstellen lassen. Die Sensitivität ist dabei sehr hoch, so dass sich bereits kleine Gaskonzentrationen messen lassen. Dafür weisen sie auch sehr hohe Querempfindlichkeiten auf, so dass beispielsweise eine selektive Messung reduzierender Gase mit ihnen nur schwer realisierbar ist.

Neben diesen Grundprinzipien existiert noch eine große Anzahl weiterer Methoden zur Gaskdetektion. In Analyselaboren finden beispielsweise die Massenspektroskopie oder die Gaschromatographie Anwendung, welche jedoch auf Grund der Systemkosten, ihrer eingeschränkten Fähigkeit zur Echtzeitregelung und der aufwändigen Wartung und Bedienung kaum als Gassensoren in Industrieanlagen oder Heimanwendungen Einsatz finden können.

Eine Messung von CO in reduzierenden Atmosphären, wie sie in Brennstoffzellenreformern für PEM-Brennstoffzellen gefordert wird, ist auf Grund der schwierigen Unterscheidbarkeit bisher bei hohen Temperaturen bisher nur mit Hilfe optischer Methoden und mit Massenspektrometern möglich.

In dieser Arbeit sollen daher die Vorteile der resistiven Sensoren bezüglich Sensitivität, Kosten und Hochtemperaturstabilität mit den Vorteilen massesensitiver Sensoren kombiniert werden. Im Folgenden werden daher die Eigenschaften beider Prinzipien näher erläutert. Weiterhin wird auf die Nutzung von resonanten Sensoren in reduzierenden Atmosphären bei Temperaturen oberhalb von 600 °C eingegangen.

2.1.2. Metalloxidgassensoren

Metalloxidgassensoren basieren auf der Änderung der elektrischen Eigenschaften dünner Metalloxidschichten durch Interaktion mit Gasmolekülen aus der Umgebung. Die ersten ZnO- und SnO₂-basierten Gassensoren zur Detektion brennbarer und explosiver Gase wurden bereits in den 60er Jah-

2. Stand der Forschung

ren des zwanzigsten Jahrhunderts entwickelt und auf den Markt gebracht (Taguchi-Sensor 1968) [5]. Vorteil dieser Sensoren ist ihr einfacher Aufbau und die damit verbundene günstige Herstellung, sowie eine hohe Lebensdauer. Als nachteilig erweisen sich die hohe Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gasen, ein starker Einfluss der Feuchtigkeit sowie eine Drift des Signals [6]. Je nach Sensormaterial, umgebendem Gas und Temperatur kommt es zu unterschiedlichen Reaktionen. Eine grobe Untergliederung der resistiven Metalloxidgassensoren kann in auf Oberflächenleitfähigkeit und auf Volumenleitfähigkeit basierte Sensoren erfolgen [7,8].

Oberflächen- und Korngrenzenleitfähigkeit

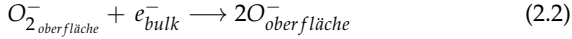
Bei auf Oberflächenleitfähigkeit beruhenden Sensoren kommt es durch Physisorption oder Chemisorption von Gasmolekülen zu einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche oder den Korngrenzen des Materials. Die dabei entstehenden Änderungen der Ladungsträgerkonzentration wirken nur wenige Nanometer von der Oberfläche entfernt. Typische Materialien für diese Gruppe sind SnO_2 , ZnO , Cu_2O , Nb_2O_5 . Die Arbeitstemperaturen dieser Sensoren liegt meist im Bereich von 200 - 500 °C [8,9]. Zur Anwendung kommt diese Art von Sensoren vor allem in Warnsystemen für brennbare oder giftige Gase.

Die Reaktionen, welche eine Leitfähigkeitsänderung bei z.B. n-leitenden Materialien hervorrufen, erfolgen in mehreren Teilschritten. Im Folgenden soll das Verhalten am Beispiel der Detektion reduzierender Gase dargestellt werden.

Im ersten Schritt lagert sich Sauerstoff an der Oberfläche der Sensorschicht an und kann dabei in Form von O^- , O_2^- , O_2 , und O^{2-} auftreten [10]. Die beiden Letzteren können in Bezug auf den Sensoreffekt vernachlässigt werden, da O_2 nicht dissoziiert vorliegt und die Konzentration von O^{2-} sehr gering ist. Bei der Dissoziation von Sauerstoff aus der Umgebung zu O_2^- (Gleichung 2.1) bzw. weiter zu O^- (Gleichung 2.2) werden dem Material Elektronen (e_{volumen}^-) entzogen und es kommt zu einer Verringerung der Leitfähigkeit.

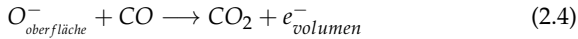
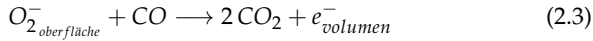


2.1. Konventionelle Sensoren und Anwendungen



Welche Art von Sauerstoffionen an der Oberfläche vorliegt, wird dabei vor allem von der Temperatur bestimmt [11]. Dabei steigt die Dominanz von O^- gegenüber O_2^- bei höheren Temperaturen [12].

Im zweiten Schritt kommt es bei Vorliegen eines reduzierenden Gases, wie z. B. CO, zur Reaktion des Gases mit den an der Oberfläche angelagerten Sauerstoffionen (Gleichungen 2.3 und 2.4).



Die hierbei entstehenden freien Elektronen führen zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit, welche dann als Messsignal zur Bestimmung der Konzentration dient. Bei p-leitenden Materialien, wie z. B. Chrom-Titan-Oxid (CTO) [13], zeigt sich ein genau umgekehrtes Verhalten. Hier führen oxidierende Atmosphären zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit, während reduzierende Gase die Leitfähigkeit senken [14].

Da die Reaktionen 2.3 und 2.4 bei allen reduzierenden Gasen in analoger Weise auftreten, weist diese Art von Sensoren eine geringe Selektivität auf. Mit Hilfe von geeigneten Dotierungen oder Katalysatoren, wie beispielsweise Palladium oder Platin, lassen sich gasspezifische Reaktionen erzeugen, welche die Selektivität erhöhen [10]. So ist TiO_2 sowohl empfindlich gegenüber H_2 als auch CO. Durch geeignete Dotierung mit Al_2O_3 oder Y_2O_3 lässt sich eine weitgehende Unempfindlichkeit der Sensorschicht gegenüber CO bzw. H_2 erreichen [8].

Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Selektivität ist die Verwendung von Sensorarrays mit verschiedenen Sensorschichten [16] oder die Verwendung einer schnellen Temperaturmodulation, bei der die Sensoren periodisch aufgeheizt und die Temperaturabhängigkeiten der Reaktionen des Umgebungsgases mit der Sensorschicht als Kenngrößen verwendet werden [17, 18].

2. Stand der Forschung

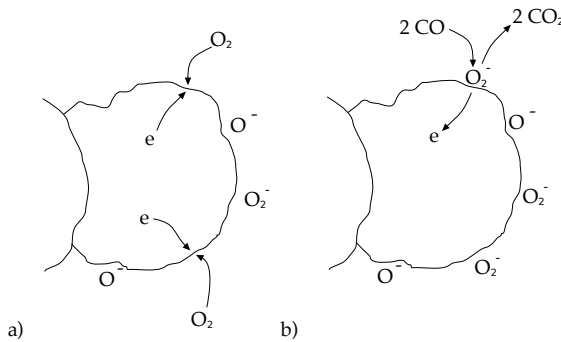


Abbildung 2.1.: Sensormechanismus resistiver Sensoren bei Nutzung der Oberflächenleitfähigkeit [7, 15] .

a: Anlagerung von Sauerstoff an die Oberfläche und Aufnahme von Elektronen aus dem Schichtmaterial.

b: Reaktion des zu detektierenden Gases (CO) mit den angelagerten Sauerstoffionen unter Abgabe von Elektronen.

Diese Sensoren eignen sich nur bedingt für einen Einsatz in stark reduzierenden Atmosphären, wie sie beispielsweise in Brennstoffzellenreformern vorkommen. Da die Chemisorption auf einer Reaktion von CO zu CO_2 unter Aufnahme von Sauerstoff beruht [19], ist der Messeffekt in nominell sauerstofffreien Gasatmosphären stark eingeschränkt. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten ist zudem ein konstanter bzw. bekannter Sauerstoffpartialdruck notwendig [8], da das Gleichgewicht der Reaktion für die Sauerstoffadsorption (Gleichung 2.1) von der Sauerstoffkonzentration des Umgebungsgases abhängig ist.

Volumenleitfähigkeit

Bei auf Volumenleitfähigkeit basierenden Gassensoren kommt es durch den Einfluss des Gases zu einer Veränderung der Stöchiometrie des Sensormaterials, was zu Punktdefekten und damit zu einer Änderung der Leitfähigkeit führt. Es stellt sich dabei ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Sauerstoffaktivität im Oxid und in der Umgebung ein. Die Ein-

2.1. Konventionelle Sensoren und Anwendungen

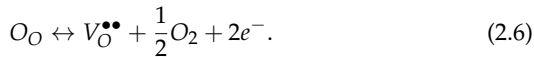
satztemperaturen liegen bei 600 °C bis 1100 °C und damit deutlich oberhalb derer von Gassensoren, welche die Oberflächenleitfähigkeit nutzen. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} kann bei Vorliegen ladungsträgerkonzentrationsunabhängigen Beweglichkeiten allgemein mit Hilfe der Proportionalität 2.5 beschrieben werden:

$$\sigma \sim e^{-\frac{E_a}{kT}} p_{O_2}^m \quad (2.5)$$

Der Exponent m wird dabei von den dominierenden Defektgleichgewichten bestimmt, so dass seine experimentelle Bestimmung Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Vorgänge im Material liefert. Die häufigsten bei binären Oxiden wie TiO_2 oder CeO_2 auftretenden Defektmechanismen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Defektgleichgewichte

Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken kommt es bei vielen Oxiden zur Bildung von Sauerstoffleerstellen, bei denen ein Sauerstoffatom aus dem Material diffundiert und an seinem ursprünglichen Gitterplatz eine zweifach positiv geladene Leerstelle hinterlässt [20]. Die Reaktionsgleichung in Kröger-Vink-Notation¹ lautet:



Für die Gleichgewichtskonstante k nach dem Massenwirkungsgesetz gilt dann:

$$k = [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2}. \quad (2.7)$$

Unter Anwendung der Neutralitätsbedingung $2[V_O^{\bullet\bullet}] = n$ ergibt sich aus Gleichung 2.7

$$k = \frac{n}{2} \cdot n^2 \cdot p_{O_2}^{1/2} \quad (2.8)$$

und damit für die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n vom Sauerstoffpartialdruck:

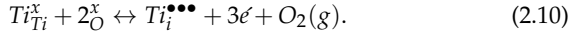
$$n \sim p_{O_2}^{-1/6}. \quad (2.9)$$

Die Leitfähigkeit des Oxids steigt mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck mit dem Exponenten $m = -1/6$.

¹Eine Beschreibung der Kröger-Vink-Notation befindet sich in Anhang A.

2. Stand der Forschung

Häufig tritt bei mittleren Sauerstoffpartialdrücken ein Exponent von $m = -1/4$ auf. Dieser wird meist der Bildung dreifach positiv geladener Zwischengitterstellen des entsprechenden Metalls, z. B. Titan, [21, 22] als Kompensationsmechanismus zugeschrieben [23]. Dabei kommt es zu folgender Reaktion:



Für die Gleichgewichtskonstante erhält man:

$$K_R = [Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}] n^3 p_{O_2}. \quad (2.11)$$

Mit der Neutralitätsbedingung $n = 3[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ ergibt sich für die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n vom Sauerstoffpartialdruck:

$$n \sim p_{O_2}^{-1/4}. \quad (2.12)$$

Durch die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck werden diese Sensoren vor allem für die Messung des Sauerstoffgehaltes in Verbrennungsprozessen, wie zum Beispiel als Lambdasonde in Fahrzeugen, verwendet. Zum Einsatz kommen dabei vor allem Sensorschichten aus TiO_2 , $SrTiO_2$ [24], Ga_2O_3 und CeO_2 [9]. Mit Hilfe von Dotierungen lässt sich eine Optimierung der Eigenschaften erreichen. So zeigt beispielsweise eisendotiertes Strontiumtitanat nur eine geringe Abhängigkeit seiner Leitfähigkeit von der Temperatur [25, 26].

Vorteile dieser Sensoren gegenüber herkömmlichen, potentiometrischen Lambdasonden sind der einfache Aufbau, die fehlende Notwendigkeit eines Referenzgases, sowie die geringeren Herstellungskosten. Nachteilig sind die geringere Ansprechzeit sowie die derzeit noch geringere Haltbarkeit im Vergleich zu den potentiometrischen Sensoren [27].

Da die Sensoren vor allem eine Abhängigkeit des Sensorsignals vom Sauerstoffpartialdruck zeigen, ist eine Unterscheidung unterschiedlicher reduzierender Gase, wie CO und H_2 , bisher nicht möglich [28].

Änderungen mechanischer Eigenschaften

Veränderungen der Stöchiometrie führen nicht nur zu einer Änderung der elektrischen Eigenschaften sondern auch zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Sensorschicht. Durch den Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter kommt es zu einer Verringerung der Masse

2.1. Konventionelle Sensoren und Anwendungen

und durch die Kristalldefekte auch zu einer Beeinflussung der elastischen Eigenschaften.

Besonders CeO_2 zeigt eine sauerstoffpartialdruckabhängige Änderung der Stöchiometrie über einen weiten Bereich [29–33] bei gleichzeitig hoher Stabilität. Abbildung 2.2 (nach Mogensen et al. [34]) zeigt die Sauerstoffstöchiometrie von CeO_2 als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bei verschiedenen Temperaturen.

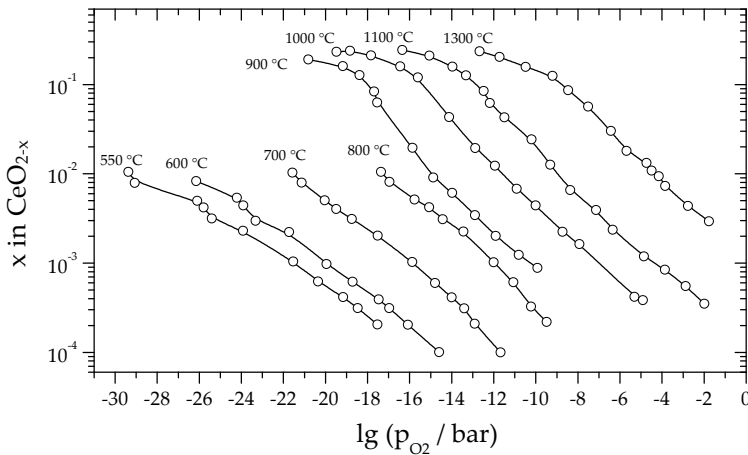


Abbildung 2.2.: Abhängigkeit der Abweichung x der stöchiometrischen Zusammensetzung von CeO_{2-x} vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur nach Mogensen [34].

Auch bei TiO_{2-x} konnte mittels thermogravimetrischer Messungen eine Abnahme der Masse mit Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks festgestellt werden [35]. Die Nichtstöchiometrie ist aber bei gleichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken deutlich geringer als bei CeO_{2-x} [36]. So ist im Fall von TiO_{2-x} bei 800 °C ein Sauerstoffpartialdruck von 10^{-25} bar notwendig, um die gleiche Abweichung von der Stöchiometrie zu erreichen wie CeO_{2-x} bei 10^{-17} bar [37].

Des Weiteren führen Defekte im Material zu einer Veränderung der elastischen Eigenschaften. Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck und

2. Stand der Forschung

damit zunehmenden Punktdefekten kann bei CeO_2 [38] und TiO_2 [39] eine deutliche Abnahme des Elastizitätsmoduls festgestellt werden. Beide Eigenschaften, Masse sowie die elastischen Konstanten, werden durch Messung mit hochtemperaturstabilen resonanten Sensoren zugänglich, so dass sich zusätzlich zur Leitfähigkeit weitere Kenngrößen ergeben, um die Selektivität von Metalloxidgassensoren zu erhöhen.

2.1.3. CO-Detektion in Brennstoffzellen

Für die Bestimmung des CO-Gehaltes in reduzierenden Atmosphären zur Verhinderung einer Katalysatorvergiftung in PEM-Brennstoffzellen existieren derzeit nur Konzepte im Niedrigtemperaturbereich. So verwendet man einen Teil der Brennstoffzellenmembran selbst als Sensorelement, um von einem Leistungsverlust des Testelements auf eine Kontamination des Gases mit CO schließen zu können [4, 40–42]. Durch Erhöhung des Platingehaltes kann die Empfindlichkeit der Sensorbereiche erhöht werden, um bereits bei geringen CO-Konzentrationen vor Beschädigung der eigentlichen Brennstoffzellenmembran mit geeigneten Maßnahmen, z. B. Abstellen der Gaszufuhr, reagieren zu können. Die Einsatztemperatur dieser Elemente ist dabei auf etwa 60 °C begrenzt. Des Weiteren ist die Selektivität der Sensoren beschränkt, da auch andere Faktoren, wie beispielsweise der Wasserdampfpartialdruck, einen Einfluss auf die Kennlinie der Brennstoffzelle haben. Zudem müssen die Sensoren nach jeder Exposition mit CO mit Sauerstoff gespült werden, um sie zu reaktivieren. Dies erfordert einen zusätzlichen apparativen Aufwand.

Um die niedrige Temperaturgrenze zu erhöhen, nutzen Hashimoto et al. [3] statt PEM-Zellen die Kennlinien kleiner, modifizierter SOFC-Brennstoffzellen zur Gasanalyse und erreicht so Temperaturen von etwa 300 °C – 400 °C. Es wird ein Elektrolyt aus Yttrium-dotiertem BaCeO_3 mit einer Anode aus Palladium bzw. Platin verwendet. Die Zellspannung zeigt eine reversible Abhängigkeit von der CO-Konzentration auf der Anoden-seite. Aber auch hier stellt die Haltbarkeit der Sensoren ein großes Problem dar, da BaCeO_3 thermodynamisch nicht stabil gegenüber dem im Reformgas enthaltenen CO_2 ist.

2.2. Resonante Sensoren

2.2.1. Arten resonanter Sensoren

Die Gruppe der resonanten Sensoren umfasst im weitesten Sinne alle Sensoren, welche auf der piezoelektrischen Erzeugung einer akustischen Welle und Bestimmung ihrer Veränderung durch die jeweilige Messgröße beruhen. Die Veränderung der akustischen Welle kann dabei sowohl durch eine Änderung der Eigenschaften des Resonatormaterials selbst als auch durch Änderungen einer aufgetragenen funktionalen Schicht erfolgen.

Eine Gliederung der resonanten Sensoren wird häufig nach der Ausbreitungsart der akustischen Welle vorgenommen. Es wird hauptsächlich zwischen Sensoren auf der Basis von Oberflächenwellen (Surface Acoustic Wave – SAW) und Volumenschwingungen (Bulk Acoustic Wave – BAW) unterschieden.

Oberflächenwellen-Resonatoren

Diese Sensoren basieren auf der Veränderung der Eigenschaften von Oberflächenwellen, wie deren Ausbreitungsgeschwindigkeit und Dämpfung, durch den Einfluss äußerer Faktoren. Die Anregung von Oberflächenwellen wird über planare Interdigitalelektroden auf der Oberfläche des piezoelektrischen Materials realisiert. Die charakteristische Frequenz f_c der Oberflächenwelle hängt dabei von der material- und kristallschnittabhängigen Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{saw} der Oberflächenwelle und dem Abstand p der einzelnen Finger der Interdigitalstruktur ab:

$$f_c = \frac{v_{saw}}{p}. \quad (2.13)$$

Mit zunehmender Anzahl der Elektrodenfinger steigt die Güte bzw. sinkt die Bandbreite der akustischen Welle [43]. Die erzeugten Frequenzen, welche im Allgemeinen über denen konventioneller BAW-Resonatoren liegen, lassen sich somit durch Veränderung des Elektrodenlayouts über einen weiten Bereich einstellen. Typische Frequenzbereiche für SAW-Resonatoren beginnen bei etwa 50 MHz und erreichen bis zu mehreren GHz [44]. Die Sensoren können als Single-Port-Resonator betrieben werden, bei

2. Stand der Forschung

dem sich die anregende Interdigitalstruktur in der Mitte zwischen zwei reflektierenden Elektrodenstrukturen befindet und sich zwischen den einzelnen Strukturen eine stehende Welle bildet. Dieser Aufbau wird meist eingesetzt, wenn die Eigenschaften des Resonatormaterials selbst durch die zu messende Größe, z. B. die Temperatur oder mechanische Spannungen, verändert werden.

Weiter verbreitet für Sensoranwendungen sind Elemente mit einer Verzögerungstrecke, auf welchen sich zwei Interdigitalelektroden befinden, die jeweils als Sender bzw. Empfänger für Oberflächenwellen dienen [45, 46]. Änderungen der Oberflächeneigenschaften können dabei zu einer Änderung der Laufzeit und Dämpfung der akustischen Welle zwischen beiden Elektrodenstrukturen führen.

Die Verzögerungstrecke bietet sich in Verbindung mit einer sensitiven Dünnschicht als chemischer Sensor an [47], da SAW-Sensoren eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Oberflächenänderungen aufweisen. Um Einflüsse zu kompensieren, welche nicht durch die Sensorschicht hervorgerufen werden, sind meist zwei bis auf die Beschichtung identische SAW-Elemente auf ein Substrat aufgebracht, wobei das unbeschichtete Element wie in Abbildung 2.3 b) als Referenz verwendet wird [48].

Der Vorteil SAW-basierter Sensoren ist vor allem in der hohen Sensitivität gegenüber mechanischen Veränderungen an der Oberfläche des Resonatormaterials bzw. in dünnen Schichten zu suchen. Die SAW-Elemente lassen sich mittels Photolithografie und Dünnschichttechniken gut strukturieren und ermöglichen einen einfachen Aufbau von Sensorarrays.

Nachteilig sind die hohen Dämpfungen bzw. die geringe Güte der SAW-Elemente sowie das im Vergleich zu BAW-Sensoren komplexe Signalverhalten. Die hohen Frequenzen stellen des Weiteren hohe Anforderungen an die Messelektronik sowie an die Zuleitungen.

Bulk Acoustic Wave Resonatoren

Bei BAW-basierten Sensoren erfolgt die Ausbreitung der akustischen Welle im Volumen des jeweiligen Materials. Je nach Art der Schwingung können Volumenschwinger weiter unterteilt werden, beispielsweise in Flächenschwinger, Dehnungsschwinger, Biegeschwinger oder Dickenschwinger.

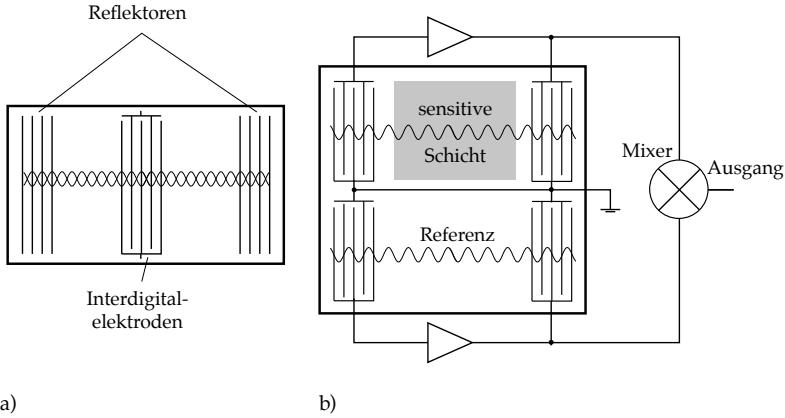


Abbildung 2.3.: a) Einport-SAW Resonator b) SAW-Element mit zwei Verzögerungsstrecken.

schwinger (Thickness Shear Mode - TSM). Letztere haben in Form von Schwingquarzen zur Frequenzstabilisierung bzw. als Taktfrequenzbasis in der Elektronik oder als Quarzmikrowaage (QMB) in der Sensorik weite Verbreitung gefunden und werden auch im Fokus dieser Arbeit liegen.

Ein solcher Dickenschwinger besteht prinzipiell aus einer dünnen Scheibe eines piezoelektrischen Kristalls mit beidseitig aufgebrachtten Elektroden. Durch Anlegen einer Wechselspannung kann dieser zu Scherschwingungen angeregt werden, wobei es bei einer Anregung in seiner Eigenfrequenz f zur Resonanz kommt. Die Eigenfrequenz eines solchen Resonators lässt sich bei bekannter Dicke d und einer Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversalwelle v_{tr} wie folgt bestimmen [49]:

$$f = \frac{v_{tr}}{2 \cdot d}. \quad (2.14)$$

Neben dem Grundton können Obertöne bei Frequenzen von $f_{[n]} = f \cdot n$ mit $n = 1, 3, 5, \dots$ angeregt werden. Die Auslenkung eines Resonators in Ausbreitungsrichtung der akustischen Welle ist in Abbildung 2.4 für den Grundton und den dritten Oberton schematisch dargestellt.

2. Stand der Forschung

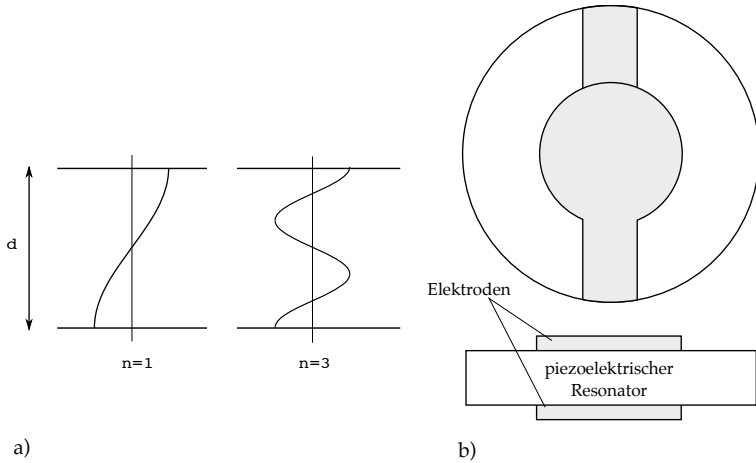


Abbildung 2.4.: a) Auslenkung des Resonators im Grundton ($n=1$) und dritten ($n=3$) Oberton
b) grundlegender Aufbau eines Dickenschwingers.

Die Vorteile von TSM-Resonatoren liegen vor allem in ihrem einfachen und robusten Aufbau und der vergleichsweise einfachen Beschaltung. Die im Vergleich zu SAW-Sensoren geringe Sensitivität wird durch ein meist besseres Signal-Rausch-Verhalten des Sensorsignals wieder kompensiert [50].

2.2.2. Die resonante Mikrowaage

Die Resonanzfrequenz eines piezoelektrischen, zu Dickenschwingungen angeregten Resonators kann durch Aufbringen einer Fremdschicht verändert werden. Diese Eigenschaft ist schon seit den 20er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts bekannt und wurde genutzt, um bei der Herstellung von Quarzresonatoren die Resonanzfrequenz durch das Anpassen der Elektrodendicke zu justieren. Erste genauere Untersuchungen dieses Verhaltens wurden 1959 von Sauerbrey [49] durchgeführt. Als Grundlage seiner Untersuchungen diente ein Quarzresonator mit der Plattendicke d (siehe Abbildung 2.4). Vergrößert man die Dicke des Resonators um den Betrag Δd , so verringert sich dessen Resonanzfrequenz um Δf , da sich die

Laufzeit der Welle durch das Material entsprechend erhöht. Die gleiche Frequenzverschiebung entsteht auch durch das Aufbringen einer dünnen, homogenen Fremdschicht gleicher Masse [49].

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta M_Q}{\rho_Q \cdot A \cdot d} = -\frac{\Delta M}{\rho_Q \cdot A \cdot d} \quad (2.15)$$

Die Masse der zusätzlich aufgetragenen Quarzschicht ist mit ΔM_Q , die der Fremdschicht mit ΔM gekennzeichnet. Weitere Parameter sind die Fläche A und Dichte ρ_Q des Resonators. Da sich der Schwingungsbauch der akustischen Welle an der Resonatoroberfläche befindet, wirken an dieser Stelle kaum Scherkräfte. Die elastischen Eigenschaften der Fremdschicht werden daher nicht berücksichtigt. Durch Einführung der Massebelegung $\Delta m = \Delta M / A$ als Masseänderung pro Fläche und der Frequenzkonstanten $N = d \cdot f$, welche für einen bestimmten Kristallschnitt eines Materials konstant ist, ergibt sich die sogenannte Sauerbrey-Gleichung:

$$\Delta f = -\frac{\Delta m \cdot f}{d \cdot \rho_Q} = -\frac{f^2 \cdot \Delta m}{N \cdot \rho_Q} = -C_f \cdot \Delta m \quad (2.16)$$

Der Wert C_f bezeichnet dabei die mittlere Massenempfindlichkeit des Resonators und fasst die Größen f , ρ_Q und N zusammen. Aus der Massebelegung Δm lässt sich bei bekannter Dichte des Materials sehr einfach die Dicke der aufgetragenen Schicht bestimmen. Die Sauerbrey-Gleichung kann bis zu Schichtmassen von etwa 1-2 % [44, 51] der Resonatormasse angewendet werden. Eine Modifikation der Sauerbrey-Gleichung [52] ermöglicht eine Bestimmung der Schichtdicke starrer Materialien bei Schichtmassen von bis zu 10 % der Resonatormasse. Dazu wird die Resonanzfrequenz f_Q des beschichteten Resonators in die Rechnung einbezogen anstatt von einem unbeschichteten Resonator mit der Resonanzfrequenz f auszugehen.

$$\Delta f = -\frac{f_Q \cdot f}{N \cdot \rho_Q} \Delta m \quad (2.17)$$

Für kleine Frequenzänderungen entspricht die Formel der Sauerbrey-Gleichung (2.16). Stellt man Gleichung 2.17 nach der Massebelegung Δm um, dann ergibt sich:

2. Stand der Forschung

$$\Delta m = \rho_Q N \left(\frac{1}{f_Q} - \frac{1}{f} \right) = \rho_Q N (\tau_q - \tau) = \rho_Q N \Delta \tau \quad (2.18)$$

Da es sich dabei im Prinzip um eine Bestimmung der Änderung der Periode der Resonatorschwingung $\Delta \tau$ handelt, spricht man auch von der *Period-Measurement-Methode*. Dieses Verfahren wurde auf Grund seiner einfachen Implementierbarkeit lange Zeit in kommerziellen Mikrowaagesystemen zur Bestimmung der Schichtdicke eingesetzt [51].

Die genannten Ansätze betrachten den Resonator und die aufgebrauchte Schicht als Einheit. Um eine weitere Verbesserung der Genauigkeit bei der Schichtdickenbestimmung zu erreichen, ist eine Betrachtung von Resonator und Schicht als Komposit zweier Materialien nötig, in dem auch die elastischen Eigenschaften der aufgetragenen Schicht berücksichtigt werden. Erste Modelle dazu wurden von Miller und Bolef [53] aufgestellt, die im Jahr 1972 von Lu und Lewis [51] zu Gleichung 2.19 weiterentwickelt und vereinfacht wurden. Dabei gehen die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversalwelle in der Schicht v_f sowie die Dichte ρ_f der Fremdschicht mit in die Rechnung ein.

$$\tan \left(\frac{\pi f}{f_Q} \right) = - \frac{\rho_f \cdot v_f}{\rho_Q \cdot v_Q} \tan \left(\frac{\pi f}{f_f} \right) = -z \tan \left(\frac{\pi f}{f_f} \right) \quad (2.19)$$

Die Gleichung gilt bei Vernachlässigung akustischer Verluste im Resonator und in der Schicht. Bei dem Parameter $z = \rho_f v_f / \rho_Q v_Q$ handelt es sich um den Quotienten der akustischen Impedanzen von aufgetragener Schicht und Resonator. Die Dicke d_f der aufgetragenen Schicht lässt sich analog zu Gleichung 2.14, welche nun auf die Resonanzfrequenz f_f der aufgetragenen Schicht angewendet wird, einfach ermitteln:

$$f_f = v_f / 2 d_f \quad (2.20)$$

Eine Anwendung dieser Formeln ist bis zu Massebeladungen von 70 % in Bezug auf die Resonatormasse möglich [44]. Um exakte Ergebnisse zu erhalten muss das Verhältnis der akustischen Impedanz von Resonator und Sensorschicht z bekannt sein, was oftmals nicht möglich ist. Von Benes [54] wurde aus diesem Grund das Auto-Z-Match-Verfahren entwickelt. Dieses geht von der Tatsache aus, dass bei Unterschieden zwi-

schen der akustischen Impedanz des Resonators und der Sensorschicht ($z_f \neq z_q$) die Obertöne keine exakten Vielfachen des Grundtons sind. Diese Abweichung vom ganzzahligen Vielfachen können nun genutzt werden, um die spezifische akustische Impedanz $z = z_f/z_q$ mit Hilfe des ersten und dritten Obertons zu bestimmen. Dies ermöglicht eine automatische Anpassung der Sensorfunktion an die akustischen Eigenschaften der Fremdschichten, selbst wenn diese nicht genau bekannt sind. Der zusätzliche Aufwand einer erweiterten Oszillatorschaltung für den dritten Oberton wird durch die starke Erweiterung des Einsatzspektrums gerechtfertigt. Die mögliche Massebeladung wird bei dieser Methode nur durch das Dämpfungsverhalten des Resonators beschränkt. Neben der Nutzung harmonischer Obertöne zur Bestimmung der akustischen Impedanz ist auch eine Nutzung anderer Schwingungsmoden, wie beispielsweise den in plankonvexen Quarzen im AT-Schnitt auftretenden Scher-Twist-Moden in der Nähe des Grundtons möglich [55]. Diese weisen meist eine geringere Dämpfung auf als die Obertöne und lassen somit eine genauere Bestimmung der Resonanzfrequenz zu.

2.2.3. Die radiale Verteilung der Masseempfindlichkeit

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde von einem eindimensionalen Aufbau des Resonators ausgegangen. Für diesen Modellansatz kann bei einer homogenen Masseverteilung über den gesamten Resonator mit der mittleren Masseempfindlichkeit C_f gerechnet werden. Bei einer inhomogenen Masseverteilung auf dem Resonator ist es jedoch notwendig, die Masseempfindlichkeit des Resonators in Abhängigkeit der Position auf dem Resonator zu kennen.

Erste Untersuchungen dazu wurden bereits von Sauerbrey [49] durchgeführt. Das Verhältnis zwischen Frequenzänderung df zu aufgebrachtter Masse dm ist als lokale Masseempfindlichkeit S definiert.

$$S = df / dm \quad (2.21)$$

Die mittlere Masseempfindlichkeit C_f lässt sich durch Integration der lokalen Masseempfindlichkeit S über die Elektrodenfläche A_E ermitteln:

2. Stand der Forschung

$$C_f = \frac{1}{A_E} \int_{A_E} S \cdot dA \quad (2.22)$$

Bei runden Elektrodenflächen kann näherungsweise von einer Radialsymmetrie ausgegangen werden [52]. Die Masseempfindlichkeit hängt also nur von der Entfernung r vom Elektrodenmittelpunkt ab. Für die mittlere Masseempfindlichkeit ergibt sich dann für einen Elektrodenradius von r_e :

$$C_f = \frac{1}{\pi r_e^2} \int_0^{r_e} S(r) 2\pi r dr. \quad (2.23)$$

Die von Sauerbrey durchgeführten Messungen zeigten ein Maximum der Masseempfindlichkeit in der Mitte der Elektroden mit einem Abfall zum Rand. Die Oszillation läuft dabei nur wenig über den Rand der Elektroden hinaus. Ursache für dieses Verhalten ist eine Verringerung der Amplitude der Scherwellenoszillation zu den Rändern hin, welche durch das sogenannte Energy-Trapping hervorgerufen wird [56]. Der Resonator wird dabei im Bereich der Elektroden angeregt und schwingt dort in seiner Resonanzfrequenz, welche durch die Dicke des Resonators inklusive Elektrode definiert wird. Der Bereich außerhalb der Elektrode weist jedoch durch seine geringere Dicke eine andere Resonanzfrequenz auf. Die Oszillation kann sich somit auf Grund der unterschiedlichen Resonanzfrequenzen zwischen Elektrode und elektrodenfreien Bereichen nicht beliebig in den Randbereich ausbreiten und bleibt somit im zentralen Bereich der Elektrode „gefangen“.

Dieses Energy-Trapping ist für die Anwendung von Scherwellenresonatoren von großer Bedeutung. Zum einen ist es für die hohen Gütefaktoren verantwortlich, welche mit Quarzresonatoren erreicht werden können, da nur wenig Energie in die Bereiche außerhalb der Elektroden verloren gehen kann [57], zum anderen beeinflusst eine Klemmung am Rand des Resonators sein Resonanzverhalten nicht [58].

Die Ausbreitung der akustischen Welle im Kristall kann mit Hilfe der Wellengleichung allgemein wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{\delta^2 u}{\delta t^2} = v^2 \nabla^2 u - b \frac{\delta u}{\delta t} + F(f). \quad (2.24)$$

Dabei ist u die Auslenkung der Partikel in der Quarzplatte, v die Wellengeschwindigkeit im Kristall und b der Dämpfungskoeffizient. F stellt die treibende Kraft dar. Bei der Annahme einer verlustfreien Oszillation lassen sich die Terme für die Dämpfung sowie die treibende Kraft vernachlässigen, so dass sich Gleichung 2.24 vereinfacht zu

$$\frac{\delta^2 u}{\delta t^2} = v^2 \nabla^2 u. \quad (2.25)$$

Im einfachsten Fall kann bei einem planen Resonator angenommen werden, dass sich die Schwingung maximal bis zum Elektrodenrand bei $r = r_e$ ausbreiten kann und außerhalb des Elektrodenbereiches gleich Null ist. Die Auslenkung lässt sich dann analog zur Schwingungsverteilung einer eingespannten Membran mit einer Besselfunktion J_0 nullter Ordnung beschreiben [59]:

$$u(r, z, t, \theta) = a_0 \sin(\pi z/d) J_0(\chi r/r_e) \sin(\omega t) \quad (2.26)$$

Der Parameter z ist dabei die Position im Kristall senkrecht zur Oberfläche, d die Resonatordicke, ω die Resonanzfrequenz, a_0 die Maximalauslenkung und χ die erste Nullstelle der Besselfunktion J_0 . Da für eine Bestimmung der Masseempfindlichkeit nur die Verteilung der Maximalauslenkung $a(r)$ an der Oberfläche von Bedeutung ist, ergibt sich für den Amplitudenverlauf:

$$a(r) = a_0 J_0(\chi r/r_e) \quad (2.27)$$

Die Masseempfindlichkeit eines Resonators ist quadratisch mit der Schwindungsamplitude verknüpft [49, 57], so dass für die Verteilung der Masseempfindlichkeit über den Resonator gilt:

$$S(r) = S_{max} J_0^2(\chi r/r_e) \quad (2.28)$$

Diese Funktion lässt sich mit einer Gaußfunktion (Gleichung 2.29) annähern, welche aus diesem Grund meist für die Beschreibung der Empfindlichkeitsverteilung verwendet wird [60]. Nur an den Rändern ergeben sich leichte Abweichungen der Gaußverteilung von der Besselfunktion (siehe Abbildung 2.5).

$$S(r) = S_{max} e^{-wr^2} \quad (2.29)$$

Messungen zeigen, dass die Empfindlichkeit noch ein Stück weit über

2. Stand der Forschung

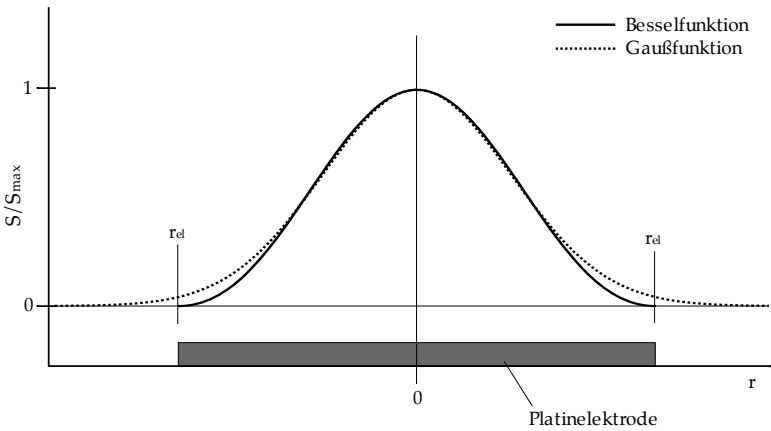


Abbildung 2.5.: Vergleich der analytischen Besselfunktion und der angenäherten Gaußverteilung der Massempfindlichkeitsverteilung unter der Annahme, dass keine Schwingung außerhalb der Elektroden auftreten kann.

den Elektrodenrand hinausgeht [59]. Besonders bei einer Nutzung in flüssigen Medien kommt es durch die höheren Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Mediums im Vergleich zu Luft zu einer Verbreiterung des elektrisch angeregten Bereiches. Auch die Stärke des Energy-Trappings, welches beispielsweise durch die Form der Resonatoroberfläche oder die Dicke der Elektroden bestimmt wird, beeinflusst die Breite der Amplitudenverteilung. Es wurden daher verschiedene Modelle entwickelt, welche diese Verbreiterung auf der Basis des Energy-Trappings [57, 61] in die Betrachtung einbeziehen.

Cumpson [57] leitete folgende Funktion für die Empfindlichkeitsverteilung her:

$$S(r) = \begin{cases} S_{max} J_0^2(k_1 \cdot r) & r \leq r_e \\ S_{max} \frac{J_0^2(k_1 r_e)}{K_0^2(k_2 r_e)} K_0^2(k_2 \cdot r) & r > r_e \end{cases} \quad (2.30)$$

mit

$$k_2 = \frac{\pi \sqrt{2f_Q \Delta f_e}}{N}, \quad (2.31)$$

wobei Δf_e die durch die Elektrodenmasse verursachte Frequenzänderung des Resonators mit der Grundfrequenz f_Q ist. Mit bekanntem k_2 muss der Koeffizient k_1 so festgelegt werden, dass die resultierende Funktion im Punkt $r = r_e$ differenzierbar ist, d.h. in beiden Teilfunktionen an diesem Punkt den gleichen Funktionswert sowie die gleiche Ableitung aufweisen.

Bei der angenäherten Beschreibung dieser Funktion mit Hilfe einer Gaußfunktion wird die verbreiterte Empfindlichkeitsverteilung durch Anpassung des Parameters w aus Gleichung 2.29 erreicht, in welchen die Masseempfindlichkeit S_e am Rand der Elektrode bei $r = r_e$ eingeht. Es gilt

$$w = \frac{\ln(S_{el}/S_{max})}{r_e^2}. \quad (2.32)$$

Für TSM-Resonatoren an Luft wurde von Martin und Hager [59] ein empirischer Wert von $S_{el} = 0,08 \cdot S_{max}$ ermittelt. Abbildung 2.6 zeigt die entsprechende Gaußfunktion im Vergleich zur analytischen Lösung aus Gleichung 2.30 bei einer gleichen Empfindlichkeit am Elektrodenrand.

Im Falle plan-konvexer Resonatoren stellt die Gaußfunktion nicht nur eine Näherung an die analytisch berechnete Lösung dar, wie im beschriebenen Fall planer Resonatoren. Nimmt man eine parabolische Resonatoroberfläche an, so ergibt sich für die Amplitudenverteilung eine Gaussfunktion als eine Lösung der Wellengleichung [62]. Das Energy-Trapping wird hier nicht mehr nur durch die Elektroden bestimmt, sondern hauptsächlich durch die Form der Resonatoroberfläche.

2.2.4. Physikalisches Modell und Ersatzschaltbild des Resonators

Für die Darstellung des Verhaltens eines piezoelektrischen Scherschwingers kann ein physikalisches Modell verwendet werden, welches die eindimensionale Ausbreitung der akustischen Welle in Resonator und Schicht beschreibt [63,64]. Es wird dabei von einer Resonatorplatte unendlicher lateraler Ausdehnung und einer endlichen Dicke d_R ausgegangen. Das physikalische Modell ermöglicht auch die Berücksichtigung von zusätzlichen

2. Stand der Forschung

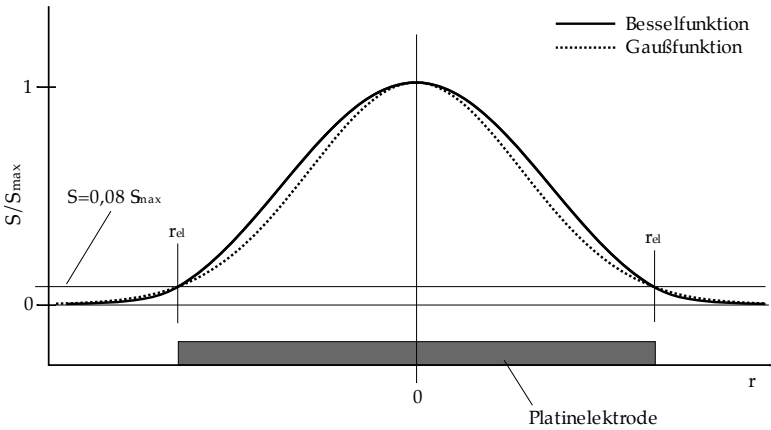


Abbildung 2.6.: Vergleich der analytischen Besselfunktion und der angenäherten Gaußverteilung der Masseempfindlichkeitsverteilung unter Berücksichtigung der Ausbreitung der akustischen Welle über den Elektrodenrand hinaus. Für beide Darstellungen wurde eine Masseempfindlichkeit von $0,08 S_{max}$ am Elektrodenrand angenommen.

akustischen Lasten auf dem Resonator. Um die Verluste bei hohen Temperaturen zu berücksichtigen, müssen die elastischen und dielektrischen Konstanten als komplexe Größen behandelt werden [65].

Auf die umfangreiche Herleitung soll in diesem Rahmen verzichtet werden und nur die verwendeten Gleichungen kurz vorgestellt werden.

Der komplexe Schermodul \hat{c}_{66} berechnet sich dabei nach

$$\hat{c}_{66} = c_{66} + j\omega\eta_R \quad (2.33)$$

mit dem Schermodul c_{66} und der für die mechanischen Verluste verantwortlichen Viskosität η_R . Damit lässt sich unter Berücksichtigung des piezoelektrischen Koeffizienten e_R und der Dielektrizitätskonstante ε_R die piezoelektrisch verstärkte Steifigkeit \hat{c}_R als neue Materialkonstante definieren:

$$\hat{c}_R = \hat{c}_{66} + \frac{e_R^2}{\hat{\varepsilon}_R}. \quad (2.34)$$

Die dielektrischen Verluste auf Grund der bei hohen Temperaturen erhöhten Leitfähigkeit σ_R gehen in die komplex Dielektrizitätskonstante $\hat{\varepsilon}_R$ wie folgt ein:

$$\hat{\varepsilon}_R = \varepsilon_R + j \frac{\sigma_R}{\omega}. \quad (2.35)$$

Ähnliche Annahmen wie für den Resonator müssen auch für eine Sensorschicht getroffen werden. Für den komplexen Schermodul \hat{c}_F einer Fremdschicht gilt demnach:

$$\hat{c}_F = c_F + j\omega\eta_F. \quad (2.36)$$

Für die elektrische Impedanz Z_{el} eines Resonators mit einer einseitigen Beladung, beispielsweise einer Sensorschicht, gilt nach [65]:

$$Z_{el} = \frac{d_r}{j\omega A_R \hat{\varepsilon}_R} \left(1 - \frac{K^2 (\zeta_F + 2 \tan \frac{\alpha_R}{2})}{\alpha_R (1 + \zeta_F \cot \alpha_R)} \right) \quad (2.37)$$

mit

$$K^2 = \frac{e_R^2}{\hat{\varepsilon}_R \hat{c}_R} \quad (2.38)$$

$$\zeta_F = \frac{\sqrt{\rho_F \hat{c}_F}}{\sqrt{\rho_R \hat{c}_R}} \tan \alpha_F \quad (2.39)$$

$$\alpha_R = \omega d_R \sqrt{\frac{\rho_R}{\hat{c}_R}} \quad (2.40)$$

$$\alpha_F = \omega d_F \sqrt{\frac{\rho_F}{\hat{c}_F}} \quad (2.41)$$

Für eine vereinfachte Beschreibung der Vorgänge im Resonator in der Nähe der Resonanzfrequenz bietet sich oft die Verwendung eines Ersatzschaltbildes an. Die mechanischen Größen werden durch elektrische Elemente ersetzt, welche oft einfacher bestimmbar sind, jedoch noch immer eine Berechnung der mechanischen Parameter ermöglichen. Für piezoelektrische Scherschwinger ist das gebräuchlichste Ersatzschaltbild das Butterworth-van Dyke-Ersatzschaltbild, welches einen akustischen Arm mit dem Serienwiderstand R_1 , der Induktivität L_1 und der Serienkapazität C_1 sowie einen elektrischen Arm mit der Parallelkapazität C_0 beinhaltet [56].

Bei hohen Temperaturen kommt es im Resonatormaterial zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit. Um dieses Verhalten im Ersatzschaltbild darzustellen, wird dieses um einen Parallelwiderstand R_b erweitert [64] (siehe

2. Stand der Forschung

Abbildung 2.7a) . Der Parallelwiderstand R_b und die Parallelkapazität C_0 , welche der Kapazität eines Plattenkondensators zwischen den Elektroden des Resonators mit dem dielektrischen Koeffizienten ϵ_R entspricht, sind dabei die einzigen unmittelbar zugänglichen elektrischen Größen. Beide sind von der elektrisch angeregten Fläche A_E abhängig.

$$C_0 = \epsilon_R \frac{A_E}{d} \quad (2.42)$$

$$R_b = \frac{d}{\sigma_R A_E} \quad (2.43)$$

Der Serienwiderstand R_1 des akustischen Arms repräsentiert die Verluste im Resonator, welche ihre Ursachen in der effektiven Viskosität η_R und der Leitfähigkeit σ_R des Resonatormaterials haben. Während bei niedrigen Temperaturen die viskosen Eigenschaften dominieren, nimmt bei hohen Temperaturen der Einfluss der Leitfähigkeit auf die Dämpfung zu. Der Widerstand R_1 lässt sich für den n -ten Oberton als Reihenschaltung der viskosen Verluste R_η und der elektrischen Verluste R_σ wie folgt schreiben [65]:

$$R_1 = \underbrace{\frac{n^2 \pi^2 d}{8 A_R e_R^2} \eta_R}_{R_\eta} + \underbrace{\frac{(n^2 \pi^2 - 8) d \sigma_R}{8 A_R (\epsilon_R^2 \omega^2 + \sigma_R^2)}}_{R_\sigma} \quad (2.44)$$

Die durch R_σ dargestellten elektrischen Verluste zeigen dabei ein Maximum bei der dielektrischen Relaxationsfrequenz $\omega_\epsilon = 2\pi f_\epsilon = \sigma_R / \omega_R$ [66]. Des Weiteren ist zu beachten, dass die effektive Resonatorfläche A_R kleiner ist als die elektrisch angeregte Fläche A_E . Die Ursache für dieses Verhalten ist in dem bereits beschriebenen Energy-Trapping begründet. Die Elemente L_1 und C_1 sind wie folgt mit den elastischen und piezoelektrischen Eigenschaften des Resonators verknüpft:

$$C_1 = \frac{8 A_R}{d} \frac{e_R^2 \epsilon_R}{n^2 \pi^2 (e_R^2 + c_{66} \epsilon_R) - 8 e_R^2} \quad (2.45)$$

$$L_1 = \frac{d_R^3 \rho_R}{8 A_R e_R^2} \quad (2.46)$$

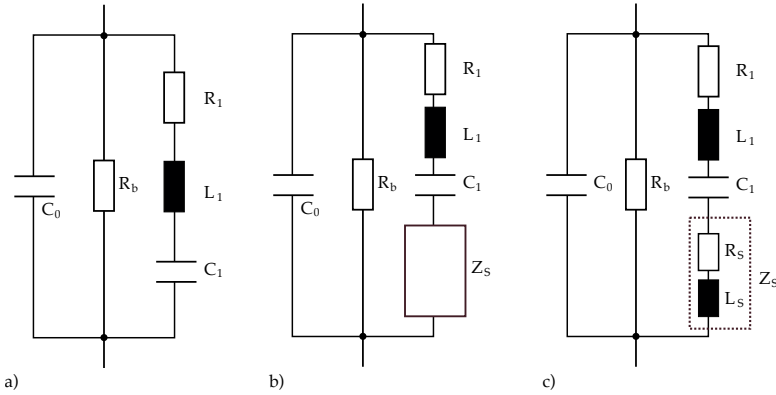


Abbildung 2.7.: a) erweitertes Butterworth-van Dyke Ersatzschaltbild.
 b) zusätzliches Element zur Darstellung einer Fremdschicht.
 c) vereinfachte Darstellung der Sensorschicht mittels zweier elektrischer Elemente L_S und R_S .

Eine detaillierte Beschreibung des erweiterten BvD-Ersatzschaltbildes für hohe Temperaturen findet sich in [65].

Die Darstellung zusätzlicher Schichten kann durch Einfügen einer zusätzlichen Schichtimpedanz in den akustischen Arm des Butterworth-van Dyke Ersatzschaltbildes erfolgen (Abbildung 2.7b) .

Je nach Aufbau der Schicht kann die Gleichung für die Schichtimpedanz Z_S variieren. Für eine starre Dünnschicht, welche der Sauerbrey-Gleichung genügt, lässt sich Z_S wie folgt beschreiben [67]:

$$Z_S = j\omega d_s \rho_s = j\omega \Delta m \quad (2.47)$$

Dabei ist d_s die Dicke, ρ_s die Dichte der Schicht und ω die Kreisfrequenz. Da dieses Element nur einen imaginären Anteil enthält, lässt es sich in Form einer elektrischen Induktivität darstellen. Die Resonanzfrequenzänderung eines solchen Elementes ist nur von der Änderung der Massebeladung Δm abhängig.

2. Stand der Forschung

Bezieht man die elastischen Eigenschaften in Form des komplexen Schermoduls G in die Betrachtung ein, dann lässt sich für Z_S schreiben [68]:

$$Z_S = j\sqrt{\rho_s G} \tan\left(\omega\sqrt{\frac{\rho_s}{G}} d_s\right) \quad (2.48)$$

Der komplexe Schermodul G setzt sich aus $G = G' + jG''$ zusammen. Der Speichermodul G' repräsentiert dabei die elastischen, der Verlustmodul G'' die viskosen Eigenschaften der Sensorschicht. Ist die Schichtdicke bzw. -masse bekannt, lässt sich durch Anfügen eines Ersatzschaltbildes mit diesem Element unter bestimmten Randbedingungen G ermitteln [69].

Ist eine Trennung der Parameter nicht möglich, bietet sich als vereinfachte Alternative oft eine Darstellung durch zwei elektrische Elemente, eine Induktivität L_S und ein Widerstand R_S , an, um einen qualitativen Einblick in die Vorgänge der Sensorschicht zu erhalten [70,71] (siehe Abbildung 2.7c). Die Induktivität beschreibt die Massebeladung des Resonators, während der Widerstand R_S die Verluste repräsentiert und vor allem die viskosen Eigenschaften der Sensorschicht widerspiegelt [72]. Diese Methode kann jedoch nur als grobe Abschätzung gelten.

2.2.5. Resonanzspektrum

Die Resonanzfrequenz TSM-basierter Sensoren lässt sich mit Hilfe einer Oszillatorschaltung oder mittels Impedanzspektroskopie bestimmen. Bei einer Oszillatorschaltung wird der piezoelektrische Resonator zum Schwingen in seiner Resonanzfrequenz angeregt. Diese Frequenz lässt sich mittels eines Frequenzzählers einfach digitalisieren und weiter verarbeiten. Bei der Impedanzspektroskopie wird der komplexe Widerstand des Resonators in Abhängigkeit der Frequenz in der Umgebung seiner Resonanzfrequenz aufgezeichnet.

Die Vorteile einer Oszillatorschaltung liegen vor allem in der einfachen und damit kostengünstig herzustellenden Elektronik, der sehr schnellen Datenaufnahme und der vergleichsweise einfachen Datenauswertung, da ein Frequenzsignal geliefert wird. Die Impedanzspektroskopie ist hinsichtlich der Messelektronik zwar teurer, bietet aber dafür zusätzliche Informationen für die Datenauswertung. Da das komplette Resonanzspektrum

aufgenommen wird, können neben der Frequenz auch weitere Parameter, wie die Dämpfung bestimmt werden. Des Weiteren lassen sich mit Hilfe der Impedanzspektroskopie auch Resonanzspektren auswerten, welche stark gedämpft sind, was mit einer herkömmlichen Oszillatorschaltung kaum möglich ist.

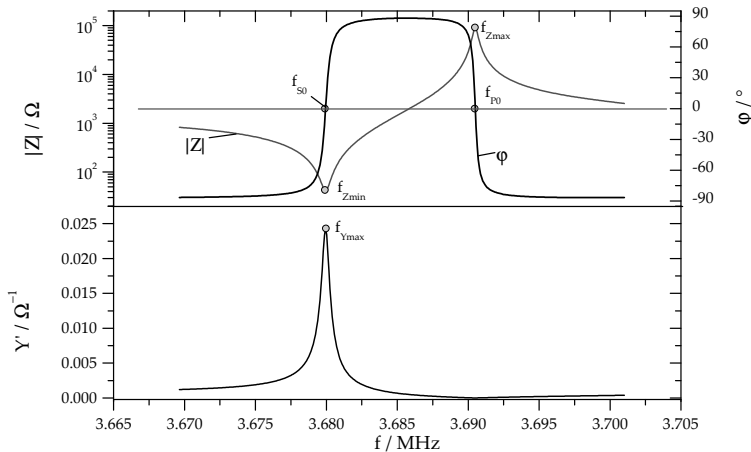


Abbildung 2.8.: Typisches Resonanzspektrum eines piezoelektrischen Scherschwingers in der Darstellung des Betrages der Impedanz $|Z|$, der Phase ϕ sowie des Realteils der Admittanz Y' mit Kennzeichnung wichtiger Frequenzpunkte.

Abbildung 2.8 zeigt ein typisches Resonanzspektrum eines piezoelektrischen Resonators. Zur Darstellung des Spektrums werden meist der Betrag der Impedanz, die Phasenverschiebung sowie der Realteil der Admittanz über die Frequenz dargestellt. Aus diesen lassen sich die wichtigsten charakteristischen Frequenzen eines Resonators ablesen. Grundsätzlich lassen sich dabei die Resonanzfrequenz f_{Zmin} bei minimalem Betrag der Impedanz sowie die Antiresonanzfrequenz f_{Zmax} bei maximalem Betrag der Impedanz unterscheiden.

Bei vernachlässigbarer Dämpfung befinden sich diese Frequenzen am Phasendurchgang und entsprechen f_{S0} und f_{P0} ($\phi = 0^\circ$). Die meist als

2. Stand der Forschung

Messsignal verwendete Serienresonanzfrequenz $f_{Y_{max}}$ befindet sich im Maximum der Konduktanz Y_{max} . Bei gedämpften Resonatoren weichen die Werte für $f_{Z_{min}}$, f_{S0} und $f_{Y_{max}}$ bzw. $f_{Z_{max}}$ und f_{P0} immer stärker voneinander ab, so dass sich fünf unterschiedliche Resonanzfrequenzen ergeben. Bei extrem hohen Dämpfungen können die beiden Resonanzen f_{S0} und f_{P0} ganz verschwinden, da es keinen Phasendurchgang innerhalb des Spektrums mehr gibt.

Gewöhnliche Serienoszillatoren schwingen meist im Bereich des Phasendurchgangs f_{S0} , so dass sich bei stark gedämpften Spektren auch starke Abweichungen des gelieferten Messsignals ergeben. Daneben existieren auch Paralleloszillatoren, welche im Bereich der Antiresonanzfrequenz schwingen. Da die Lage der Antiresonanz stark von der Parallelkapazität C_0 abhängt, welche durch äußere Einflüsse in Form von Streukapazitäten beeinflusst werden kann, ist diese Schaltung nur bedingt geeignet. Die Impedanzanalyse bietet die Möglichkeit alle signifikanten Punkte im Resonanzspektrum zu ermitteln und ermöglicht so eine weitreichende Datenauswertung.

Resonatorgüte (Q-Faktor)

Die Resonatorgüte Q ist der Quotient aus der während einer Periode der Oszillation gespeicherten Energie E_S und den dabei entstehenden Verlusten E_V :

$$Q = 2\pi \frac{E_S}{E_V}. \quad (2.49)$$

Zur Bestimmung der Resonatorgüte bieten sich zwei unterschiedliche Herangehensweisen an. Zum einen kann dies über die Parameter des Ersatzschaltbildes erfolgen. Für das konventionelle BvD-Ersatzschaltbild gilt [56]:

$$Q_0 = \sqrt{\frac{L_1}{C_1}} \frac{1}{R_1}. \quad (2.50)$$

Bezieht man den Volumenwiderstand R_B des erweiterten Ersatzschaltbildes mit in die Betrachtung ein, so ergibt sich als korrigierter Wert für Q [64]:

$$Q = Q_0 \frac{R_b}{R_b + R_1} \quad (2.51)$$

Um den Q-Faktor auf diese Weise zu bestimmen, müssen die Größen der einzelnen Ersatzschaltbildparameter bekannt sein. Einfacher ist es, den Q-Faktor aus dem Verlauf des Realteils der Admittanz $Y'(f)$ zu bestimmen. Dieser lässt sich in der Umgebung der Serienresonanzfrequenz durch eine Lorentzfunktion darstellen:

$$Y'(f) = A \frac{\Delta f}{4 \cdot (f - f_s)^2 + \Delta f^2} \quad (2.52)$$

Dieses Vorgehen ermöglicht auch bei einem leicht verrauschten Messsignal eine sehr genaue Bestimmung der Serienresonanzfrequenz f_s und der Güte eines Resonators. Daneben liefert die Funktion die Amplitude A sowie die Halbwertsbreite Δf . Die Halbwertsbreite bietet zusammen mit der Serienresonanzfrequenz eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung der Resonatorgüte Q [73].

$$Q = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{f_s}{\Delta f} \quad (2.53)$$

2.2.6. Piezoelektrische Materialien für Hochtemperaturanwendungen

Das bis dato am häufigsten für resonante Sensoren eingesetzte Resonatormaterial ist α -Quarz, welcher nicht für einen Einsatz bei hohen Temperaturen geeignet ist. Bereits ab etwa 300 °C kommt es zu hohen elektrischen Verlusten, welche zu einer Verringerung der Resonatorgüte führen und eine Bestimmung der Resonanzfrequenz erschweren. Bei 573 °C kommt es schließlich zu einer Phasenumwandlung von α -Quarz zu β -Quarz [74]. Auch weitere gebräuchliche piezoelektrische Materialien wie nichtstöchiometrisches Lithiumniobat zeigen bereits bei Temperaturen von 300 °C Zersetzungerscheinungen [75]. Tabelle 2.1 zeigt die Einsatzgrenzen einiger wichtiger piezoelektrischer Kristalle.

Mittlerweile sind jedoch neue piezoelektrische Materialien untersucht und auf dem Markt verfügbar, welche einen Einsatz als Resonator auch bei Temperaturen oberhalb von 600 °C zulassen. Zu dieser Gruppe von

2. Stand der Forschung

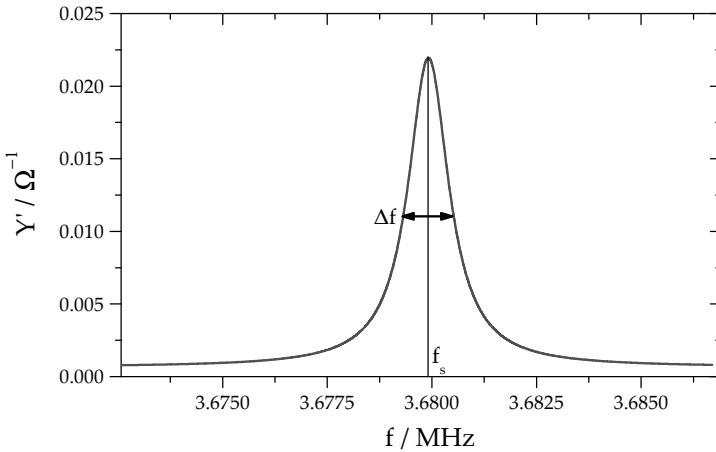


Abbildung 2.9.: Realteil der Admittanz eines piezoelektrischen Resonators und Kennzeichnung der Parameter f_s und w der angepassten Lorentzfunktion.

piezoelektrischen Materialien gehören Langasit, dessen isomorphe Verbindungen und Galliumorthophosphat [76]. Untersuchungen an stöchiometrischem Lithiumniobat, bei welchem Resonanzen bis zu Temperaturen von mindesten 900 °C gemessen werden konnten [77], zeigen die Potenziale dieses Materials für den Hochtemperatureinsatz.

Auf Grund der hohen maximalen Einsatztemperatur und der einfachen Verfügbarkeit des Materials am Markt beschränken sich die Untersuchungen in dieser Arbeit auf Langasit.

Langasit

Im Vergleich zu Quarz ist Langasit ein relativ neues Material, welches zu Beginn der 80er Jahre in der damaligen Sowjetunion als Lasermedium entwickelt wurde. Neben dem Einsatz in der Lasertechnik, z. B. in Güteschaltungen (Q-Switch) [81], zeigten sich aber schon bald auch Vorteile bei der Nutzung als piezoelektrischer Resonator im Vergleich zu Quarz. Da die

Material	maximale Einsatztemperatur	Grund für Beschränkung
LiNbO ₃	300 °C	Zersetzung [75]
α -Quarz	573 °C	Phasenumwandlung [74]
GaPO ₄	933 °C	Phasenumwandlung [78]
AlPO ₄	583 °C	Phasenumwandlung [79]
AlN	1150 °C	Oxidation [75]
La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	1470 °C	Schmelzpunkt [80]

Tabelle 2.1.: Piezoelektrische Einkristalle und ihre Einsatzgrenzen.

Geschwindigkeit von Oberflächenwellen geringer ist als bei Quarz, bietet sich Langasit als Substrat für SAW-Anwendungen auch bei Raumtemperatur an, da sich kleinere Elemente realisieren lassen ohne die Anregungsfrequenz zu erhöhen [82]. Für viele Anwendungen sind jedoch besonders die Hochtemperatureigenschaften von Bedeutung. Im Gegensatz zu Quarz weist Langasit bis zum Schmelzpunkt von 1470 °C keine Phasenumwandlung auf und kann bis zu dieser Temperatur piezoelektrisch angeregt werden (Abbildung 2.11). Zudem ist er nicht pyroelektrisch, wie dies beispielsweise bei Lithiumniobat der Fall ist.

Langasit (La₃Ga₅SiO₁₄) hat mit der Punktgruppe 32 im trigonalen System die gleiche Kristallstruktur wie Quarz [83] und zeigt daher auch ein vergleichbares piezoelektrisches Verhalten. In Abbildung 2.10 wird die Kristallstruktur sowie die Verteilung der einzelnen Elemente auf den Gitterplätzen dargestellt.

Bei höheren Temperaturen kommt es zu einer verstärkten Dämpfung (Abbildung 2.12) der Resonanzen, deren Ursache vor allem in der Erhöhung der Volumenleitfähigkeit und der mechanischen Verluste zu suchen ist [84]. Während bei Quarz die Dämpfung bereits bei etwa 350 °C so stark ist, dass eine Bestimmung der Resonanzfrequenz nur noch schwer realisierbar ist, erlaubt Langasit eine Messung der Resonanzfrequenz mit Hilfe eines Netzwerkanalysators auch bei hohen Temperaturen (Abbildung 2.12).

Da die Langasitresonatoren in stark reduzierenden, wasserstoffhaltigen Atmosphären eingesetzt werden sollen, ist nicht nur die Temperaturstabilität von Interesse, sondern auch die Stabilität in unterschiedlichen Gasen. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken zeigt sich keine Abhängigkeit

2. Stand der Forschung

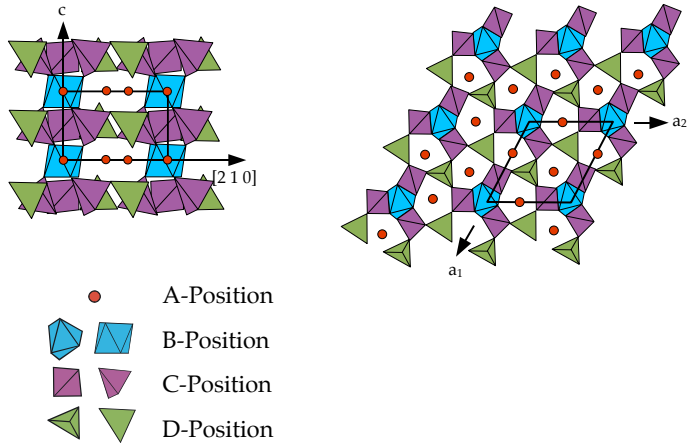


Abbildung 2.10.: Kristallstruktur von Langasit in Projektion der XZ-Ebene (links) und der XY-Ebene (rechts) [83]. Die A-Position wird dabei von Lanthan, die B- und C-Position von Gallium und die D-Position zur Hälfte von Gallium und Silizium besetzt.

der Resonanzfrequenz vom Sauerstoffpartialdruck. Bei 600 °C kommt es erst unterhalb von Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-20} bar zu einer Verringerung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz (siehe Abschnitt 3.2.2), so dass Langasit bis zu diesem Sauerstoffpartialdruck als Sensorsubstrat geeignet ist (siehe Abbildung 2.13).

Als Ursache für dieses Verhalten wird der Ausbau von OH-Gruppen aus dem Langasit bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken angenommen [65]. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich die Einsatzgrenze zu höheren Sauerstoffpartialdrücken und liegt bei 800 °C bei etwa 10^{-15} bar.

Niedrige Sauerstoffpartialdrücke führen zusätzlich zur Bildung von Sauerstoffleerstellen, welche zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führen. Bei einer Temperatur von 600 °C kommt es in CO/CO₂-Atmosphären bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10^{-36} bar zu einer Instabilität des Sensorverhaltens. Zu höheren Temperaturen verschiebt sich diese Grenze auf 10^{-24} und 10^{-17} bar für 800 °C und 1000 °C [85]. In nominell wasser-

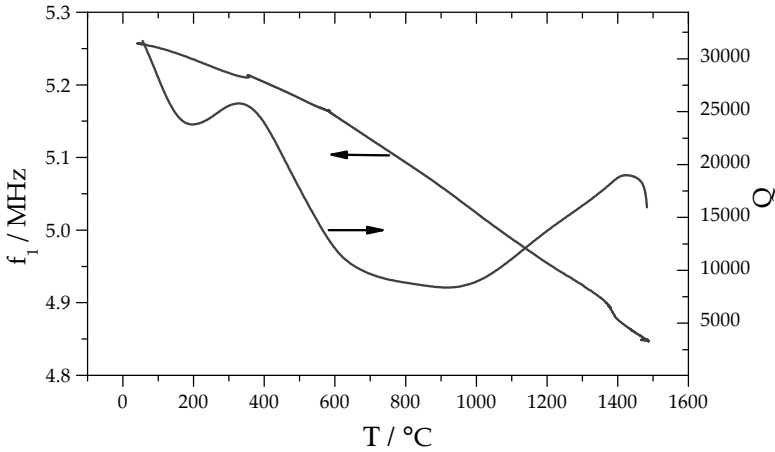


Abbildung 2.11.: Resonanzfrequenz und Güte eines Langasitresonators in Abhängigkeit der Temperatur bis zum Schmelzpunkt bei 1470 °C.

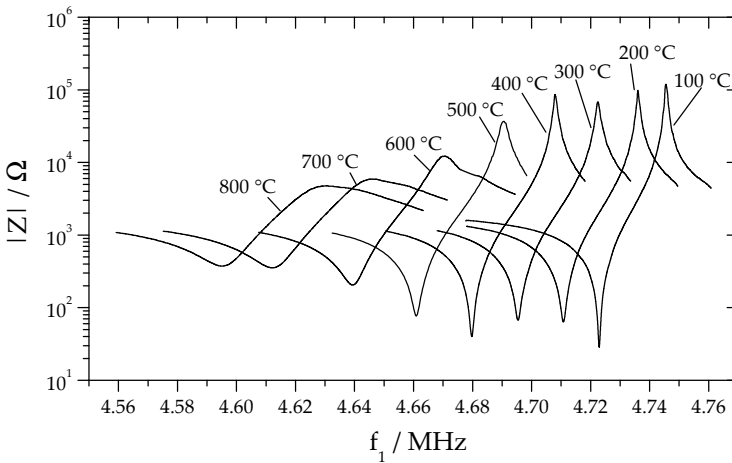


Abbildung 2.12.: Betrag der Impedanz eines Langasitresonators in der Umgebung der Resonanzfrequenz bei verschiedenen Temperaturen.

2. Stand der Forschung

stofffreien Atmosphären lässt sich Langasit somit bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken betreiben als in wasserstoffhaltigen Umgebungen.

Als weitere mögliche Instabilitäten von Langasit wurde bei Temperaturen von 900 °C und sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken in CO-haltigen Atmosphären ein Abdampfen von Galliumoxid von der Oberfläche des Materials beobachtet, welches zu einer Veränderung der Struktur in Oberflächennähe führen kann [86].

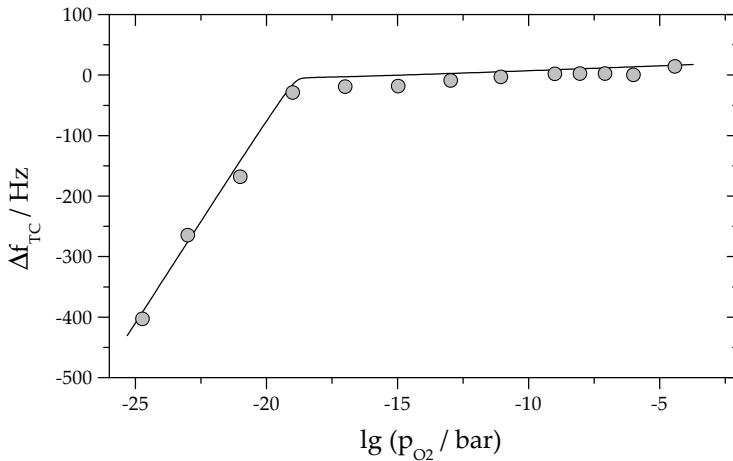


Abbildung 2.13.: Änderung der Resonanzfrequenz eines Langasitresonators in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei 600 °C in wasserstoffhaltiger Atmosphäre.

2.2.7. Resonante Gassensoren

Untersuchungen zur Nutzung von resonanten Sensoren für die Gasetektion begannen nur wenige Jahre nach den Untersuchungen von Sauerbrey. In ersten Experimenten konnte die Adsorption von Hexan oder Argon auf Quarzoberflächen bei niedrigen Gasdrücken nachgewiesen werden [87]. Die hohe Empfindlichkeit der Resonatoren ermöglicht den Nachweis von Monolagen, welche sich auf dem Substrat niederschlagen.

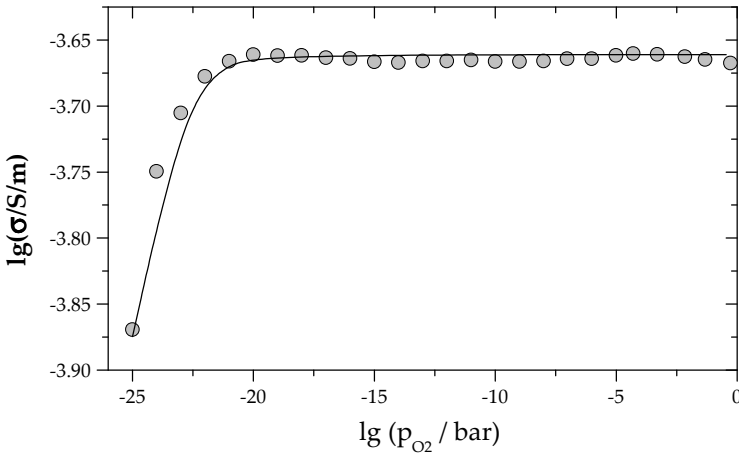


Abbildung 2.14.: Änderung der Volumenleitfähigkeit eines Langasitresonators in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei 600 °C in wasserstoffhaltiger Atmosphäre.

Um gezielt verschiedene Gase detektieren zu können, werden sensitive Schichten, welche eine selektive Adsorption verschiedener Gase ermöglichen, verwendet. Bei den sensitiven Schichten griff man dabei auf Adsorber aus der Gaschromatografie [88,89] zurück. Aber auch hygroskopische Materialien zur Detektion von Wasserdampf und metallische Schichten zur Detektion von Schwefelwasserstoff wurden bereits in den 60er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts von King [88] auf ihre Eignung untersucht.

Als Messsignal dient meist die Änderung der Resonanzfrequenz durch Masseanlagerung an der Oberfläche. Daher eignet sich die resonante Mikrowaage besonders zur Detektion langkettiger, organischer Moleküle, welche eine vergleichsweise hohe Masse aufweisen [90,91]. Eine breite Anwendung finden Mikrowaagesensoren beispielsweise beim Nachweis von Biomolekülen wie z. B. Antikörpern, da hier sehr spezifisch arbeitende Enzyme als sensitive Schicht verwendet werden können, welche nach einem Schlüssel-Schloss-Prinzip arbeiten.

In den letzten zehn Jahren wurde die Eignung von oxidischen Sensor-

2. Stand der Forschung

schichten, wie sie bei resistiven Sensoren Verwendung finden, bezüglich ihrer Einsatzfähigkeit als sensitive Schicht auf resonanten Mikrowaagen untersucht. Die Chemisorption des zu messenden Gases an der Sensorschichtoberfläche führt hierbei zu einer Änderung der Resonanzfrequenz. Bei Verwendung von SnO_2 [92] und Ta_2O_3 [93] zur Detektion von Ammoniak konnte eine messbare Frequenzverschiebung bereits ab einem Gehalt von 10 ppm in Luft gemessen werden. Dünnschichten aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) [94] konnten zur Detektion von NO verwendet werden. Die benötigte Zeit zur Einstellung eines stationären Frequenzwertes nach Zugabe des Gases lag im Bereich mehrerer Minuten, so dass ein Einsatz in Echtzeitanwendungen kaum möglich ist.

Eine Anwendung oxidischer Sensorschichten in resonanten Sensoren bei höheren Temperaturen findet sich in der Literatur nur im Bereich der SAW-basierten Systemen. So konnten mit Hilfe von Wolframoxidschichten auf Quarz- [95], beziehungsweise Lithiumniobatsubstraten [96] zur Detektion von Stickoxiden bei Temperaturen von etwa 250 °C Zeitkonstanten von unter einer Minute erreicht werden.

2.2.8. Miniaturisierung

Dickenscherschwinger haben im Vergleich zu SAW-Sensoren eine geringere Masseempfindlichkeit, weisen dafür aber eine geringere Dämpfung auf [50], was besonders bei hohen Temperaturen ein entscheidendes Kriterium ist. Des Weiteren sind für die Verwendung von SAW-Elementen äußerst dünne Elektroden von unter 100 nm Dicke notwendig, so dass nur eine eingeschränkte Temperaturstabilität, auch bei Nutzung eines hochtemperaturstabilen Resonatormaterials, erreicht werden kann. Eine Erhöhung der Sensitivität von Dickenscherschwingern lässt sich durch Miniaturisierung der Resonatoren hin zu geringeren Resonatordicken erreichen, da die Masseempfindlichkeit mit abnehmender Dicke und damit zunehmender Frequenz quadratisch ansteigt [49].

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{v_q \rho_q} \cdot \frac{\Delta m}{A} = -\frac{v_q}{2d^2 \rho_q} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (2.54)$$

Ein weiterer Vorteil der Miniaturisierung ist die höhere Integrationsdichte der Sensoren, so dass sich auf einem Substrat mehrere unabhängige

Resonatoren realisieren lassen. Dies ermöglicht den einfachen Aufbau von Sensorarrays mit mehreren Sensorschichten, um so die Selektivität eines Sensors weiter zu erhöhen [97,98].

Nachteil einer Miniaturisierung ist eine Verringerung des Q-Faktors mit zunehmender Frequenz. Für Langasit wurde das maximale Produkt $Q \cdot f$ bei Raumtemperatur von Smythe [99] mit etwa

$$Q_{max} \cdot f = 9 \cdot 10^{12} \left[s^{-1} \right] \quad (2.55)$$

empirisch bestimmt, was in etwa der Hälfte der für Quarzresonatoren möglichen Werte entspricht [100].

Durch die Verbreiterung des Resonanzpeaks infolge des geringen Q-Faktors nimmt die Genauigkeit der Frequenzbestimmung ab, so dass die Vorteile der höheren Masseempfindlichkeit teilweise wieder verloren gehen. Eine weitere Ursache für die Verringerung des Q-Faktors ist die Ausbildung von Nebenmoden im Resonator. Um das Energy-Trapping des Resonators zu verbessern und auch die Ausbildung von Nebenmoden zu minimieren, können statt einer planaren Resonatoroberfläche beispielsweise konvexe Oberflächen verwendet werden [101]. Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung von Nebenmoden ist die Verwendung kleinerer Elektroden, was im Gegenzug zu einer Erhöhung der Resonatordämpfung führen kann [100].

Während für quarzbasierte Resonatoren bereits geeignete Verfahren zur Herstellung mikrostrukturierter Elemente vorhanden sind [102, 103], musste für Langasit ein geeigneter Herstellungsprozess erarbeitet werden. In Kapitel 3.1.4 wird daher näher auf die Herstellung von Langasitmembranen mittels nasschemischem Ätzen eingegangen.

2. Stand der Forschung

3. Experimentelles

3.1. Probenpräparation

3.1.1. Resonatoren

Als Grundlage für die Herstellung der Langasitresonatoren dienten Langasiteinkristalle des Instituts für Kristallzüchtung (IKZ), Mitsubishi Materials Inc. und der Firma Fomos Materials. Die Kristalle wurden bei allen Herstellern mit Hilfe des Czochalskiverfahrens entlang der Z-Achse gezogen. Die Farben der Kristalle variierte hierbei zwischen den Herstellern von farblos (IKZ) über orange (Fomos) bis hin zu rot (Mitsubishi Materials). Ursache hierfür könnte eine Verunreinigung mit Iridium sein, welches meist als Tiegelmaterial [81, 104–107] während des Züchtungsprozesses verwendet wird. Die Argonatmosphäre, in welcher der Zugprozess stattfindet, enthält etwa 2-3 % Sauerstoff, um ein Abdampfen von Ga_2O_3 aus der Schmelze zu verhindern [105]. Dies führt jedoch zu einer Oxidation des Iridiums, welches dadurch in der Schmelze gelöst wird. Werden die Kristalle in einer nominell sauerstofffreien Atmosphäre gezogen, führt dies zu farblosen Kristallen [104, 108]. Dieses Verhalten lässt sich auch bei anderen Tiegelmaterien, wie Rhodium [109] oder Platin [110] beobachten. Auch hier kommt es in sauerstoffhaltigen Atmosphären zu einer Färbung des Langasits.

Die gezogenen Einkristalle werden senkrecht zur Y-Achse in dünne Scheiben von 10 mm Durchmesser geschnitten und anschließend auf eine Dicke von etwa $270\text{ }\mu\text{m}$ poliert. Dies entspricht einer Resonanzfrequenz des Grundtones von etwa 5 MHz. Durch den Polierprozess entstehen leicht konkave Oberflächen, was sich positiv auf das Energy-Trapping der Resonatoren auswirkt und damit ein Entstehen von Nebenmoden verringert und den Q-Faktor erhöhen kann.

3. Experimentelles

3.1.2. Elektroden

Um eine elektrische Anregung der Resonatoren bei hohen Temperaturen zu ermöglichen, wurden hochtemperaturstabile Elektroden hergestellt. Als Elektrodenmaterial wurde Platin gewählt, da dieses auf Grund des hohen Schmelzpunktes (1773 °C) und der hohen Stabilität in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären für Hochtemperaturanwendungen geeignet ist. Zum Aufbringen der Schichten wurden zwei Verfahren eingesetzt. Zum einen Laserspulsabscheidung (PLD - Pulsed Laser Deposition), zum anderen Siebdruck.

Um eine ausreichende Haftung des metallischen Platins auf dem Langasit zu ermöglichen, wurde eine dünne Titanschicht als Haftvermittler verwendet. Diese bildet durch teilweise Oxidation zu TiO_2 auf der dem Langasit zugewandten Seite einen Übergang zur der metallischen Platinschicht und ermöglicht so eine stabile Haftung des Elektrodenmaterials [111]. Die Dicke der Titanschicht beträgt dabei etwa 20 nm. Die Gesamtdicken der Elektroden liegen zwischen 50 nm und 800 nm. Dickere Schichtdicken führten trotz der Haftschrift zu einem großflächigen Ablösen der Schichten.

Eine Langzeitstabilität der Elektroden bei 600 °C ist erst ab einer Dicke von 200 nm gegeben. Bei dünneren Elektroden kommt es zu einer Zerstörung der Platinschichten durch Bildung von Platinagglomeraten, welche auch bei Messungen anderer Autoren festgestellt werden konnte [112]. Dieser Prozess wird durch die Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid noch verstärkt, da es hierbei zur Bildung flüchtiger Platinsuboxide kommt [113], so dass für Applikationen in CO-haltiger Atmosphäre eher größere Elektrodendicken als 200 nm verwendet werden sollten. Bei dieser Dicke zeigen die Resonatoren auch nach dreimonatigem Aufenthalt in wasserstoffhaltigen Atmosphären keine Beeinträchtigung ihrer Funktion. Eine Kurzzeitstabilität von mehreren Stunden ist bei dieser Dicke bis zu Temperaturen von 1050 °C gegeben [114].

Für die Herstellung von Siebdruckelektroden wurde die Platinpaste 64120410 von Ferro verwendet. Die Paste wurde durch ein Edelstahlsieb mit der Maschenweite 100 μm auf die Langasitsubstrate aufgebracht und anschließend bei 1200 °C getempert, um eine ausreichende Stabilität und

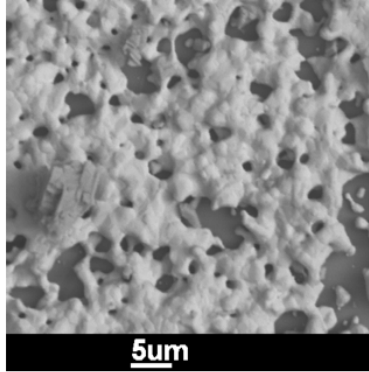


Abbildung 3.1.: Struktur einer mittels Siebdruck hergestellten Platinelektrode.

Haftung der Schicht zu gewährleisten. Die resultierenden Schichten hatten eine Dicke von etwa $4\text{ }\mu\text{m}$ und sind damit dicker, als die mit Laserablation erreichbaren Schichtdicken. Auf Grund der höheren Dicke sind die so hergestellten Elektroden auch bei sehr hohen Temperaturen stabil, so dass sich Messungen bis zum Schmelzpunkt von Langasit realisieren lassen.

Ein weiterer Unterschied zwischen Siebdruck und PLD ist die Oberflächenmorphologie. Während mittels Laserablation hergestellte Schichten sehr dicht und glatt sind, weisen Siebdruckschichten meist eine hohe Porosität und Oberflächenrauigkeit auf (siehe Abbildung 3.1). Abbildung 3.2 zeigt die Güte eines Resonators mit Siebdruckelektroden und eines Resonators mit PLD-Elektroden in Abhängigkeit der Temperatur, welche in etwa vergleichbare Werte aufweisen.

3.1.3. Sensorschichten

Die Abscheidung der Sensorschichten (TiO_2 , CeO_2 , SnO_2) erfolgte analog zu den Elektroden mittels PLD. Ausgangspunkt für die Beschichtung bildeten Keramiktargts, welche durch Pressen und Sintern polykristalliner Pulver hergestellt wurden. Die Parameter für die Targtherstellung finden sich in Tabelle 3.1.

Die abgeschiedenen Sensorschichten wiesen eine geringe Rauigkeit

3. Experimentelles

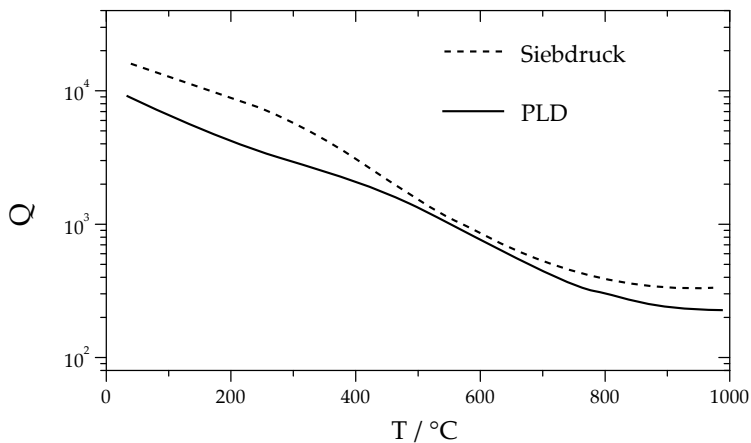


Abbildung 3.2.: Vergleich der Gütefaktoren von Langsitresonatoren (Grundfrequenz 5 MHz) mit Siebdruckelektroden und PLD-Elektroden in Abhängigkeit der Temperatur.

Material	Pressen mit	Sintertemperatur
CeO ₂ (99,995 %)	17 MPa	1250 °C
SnO ₂ (99,999 %)	21 MPa	1570 °C

Tabelle 3.1.: Herstellungsbedingung der Sensortargets (Targetdurchmesser 25 mm)

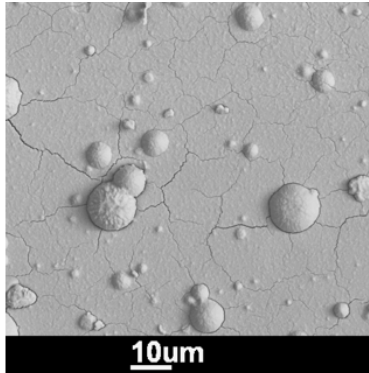


Abbildung 3.3.: Oberfläche einer mittels Laserablation hergestellten Sensorschicht nach dem Tempern. Die sichtbaren Droplets stammen von der unter der Sensorschicht liegenden Platinelektrode.

auf. Es konnten Schichtdicken von 20 nm bis $3,5\text{ }\mu\text{m}$ realisiert werden, wobei die Abscheideraten bedingt durch die geringere Wärmeleitfähigkeit etwa um den Faktor fünf größer waren als bei den metallischen Elektroden. Die Schichten zeigten eine gute Haftung sowohl im Bereich der Elektroden als auch auf dem Langasitsubstrat. Um polykristalline Strukturen zu erhalten und Nichtstöchiometrien in Bezug auf Sauerstoff, welche durch den Abscheidungsprozess entstehen können, auszugleichen, wurden die Proben bei Temperaturen von $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ geglüht. Abbildung 3.3 zeigt eine auf Platin aufgebrachte Sensorschicht, welche eine kompakte Oberfläche aufweist, die nach dem Tempern von feinen Rissen durchzogen ist.

Für eine Verwendung bei Gassensoren sind raue, poröse Schichten zu bevorzugen, da sich auf Grund der höheren aktiven Oberfläche und der geringeren Diffusionslänge das Ansprechverhalten der Schichten verbessert. Daher bietet sich für einen kommerziellen Einsatz der Sensoren eine Verwendung der Siebdrucktechnik auch für Sensorschichten an, welche zudem eine kostengünstigere Herstellung ermöglicht. Auf Grund der aufwändigen Parameterstudien für die Herstellung keramischer Sensorschichten mittels Siebdruck lohnt sich dieses daher erst nach einer Untersuchung der prinzipiellen Eignung des jeweiligen Sensorschichtmaterials. Die grundlegenden Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden daher an

3. Experimentelles

PLD-Schichten durchgeführt. Eine kurze Beschreibung der Siebdrucktechnik befindet sich Anhang B.

3.1.4. Mikrostrukturierung von Langasit

Eine mechanische Herstellung miniaturisierter Resonatormembranen ist auf Grund der verringerten Stabilität der Bauelemente nicht möglich. Daher kommen Methoden der Mikrosystemtechnik wie Lithografie und naschemisches Ätzen zur Anwendung. Im Bereich der Mikrostrukturierung von Langasit mit Hilfe von Ätzprozessen existieren nur wenige Erfahrungen. Die bisher verwendeten Ätzprozesse dienten vornehmlich zur Unterstützung des Polierprozesses [115–117] für SAW-Elemente. Die Verfahren weisen aus diesem Grund nur geringe Ätzgeschwindigkeiten auf und sind daher nur bedingt zur Herstellung dünner Membranen aus konventionellen Langasitsubstraten (Dicke $270\text{ }\mu\text{m}$) geeignet.

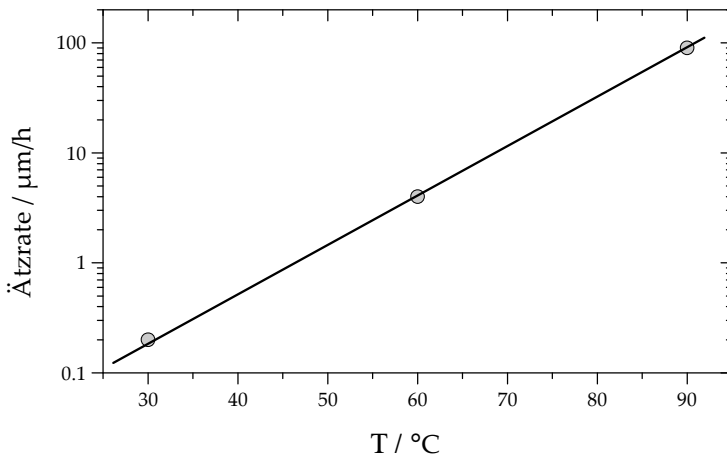


Abbildung 3.4.: Ätzgeschwindigkeiten von Langasit in Y-Richtung in konzentrierter Phosphorsäure in Abhängigkeit der Temperatur.

Als Ätzmedium dient konzentrierte ortho-Phosphorsäure (85 %). Das Ätzverhalten von Langasit in Phosphorsäure zeigt einen starken Einfluss

von Inhomogenitäten der Zusammensetzung im Material. Ähnlich wie beim Ätzen von Quarzresonatoren führen diese Kristallfehler zu einer veränderten Ätzgeschwindigkeit und damit zur Ausbildung charakteristischer Löcher bzw. Ätzgräben. Diese Eigenschaft wurde bisher vor allem genutzt, um Kristallfehler und Inhomogenitäten im Langasit zu untersuchen [118]. Bei der Herstellung von Mikrostrukturen ist dieser Effekt jedoch störend. Die Stärke dieses Effektes ist vor allem von der Qualität des Kristalls abhängig und variiert zwischen den verschiedenen Langasitherstellern. In den letzten Jahren hat sich die Qualität der Kristalle in dieser Hinsicht stark verbessert, so dass bei neueren Kristallen kaum Probleme festzustellen sind.

Abbildung 3.4 zeigt die Ätzgeschwindigkeiten von Langasit entlang der Y-Achse des Kristalls in Abhängigkeit der Temperatur. Bei 90 °C werden Ätzgeschwindigkeiten von 90 $\mu\text{m}/\text{h}$ erreicht. Während des Ätzprozesses kommt es zur Bildung einer nichtlöslichen, weißen Ausfällung in den Zwischenräumen kleiner Strukturen, welche die Qualität der Strukturen vermindern kann. Durch stetiges Rühren und Ultraschallbehandlung lässt sich die Anlagerung dieses Belages, welcher mittels EDX-Analyse als SiO_2 identifiziert werden konnte, minimieren.

Der Ätzprozess in Phosphorsäure weist eine Anisotropie in Abhängigkeit der Kristallrichtung auf. Unterschiedliche Ätzgeschwindigkeiten führen zu unterschiedlich steilen Seitenwänden der Ätzstrukturen, wobei hohe Ätzgeschwindigkeiten senkrecht zur Hauptätzrichtung zu flacheren Wänden führen [119]. Eine Ätzrosette, wie sie beispielsweise in der Siliziumtechnologie zur Bestimmung der Ätzgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Kristallrichtung eingesetzt wird [120] ist nur bei geradzahliger Kristallsymmetrie verwendbar. Da Langasit entlang der c-beziehungsweise z-Achse eine Dreifachsymmetrie aufweist, ist der Einsatz einer solchen Struktur nicht möglich.

Eine einfache kreisförmige Teststruktur (siehe Abbildung 3.5) wird verwendet und die Unterätzung in Abhängigkeit der Kristallrichtung senkrecht zur y-Achse bestimmt, wobei sich orientierungsabhängig Ätzgeschwindigkeiten zwischen 35 und etwa 90 $\mu\text{m}/\text{h}$ ergaben (Abbildung 3.6). Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch beim nasschemischen Ätzen von Quarz beobachten [121].

3. Experimentelles

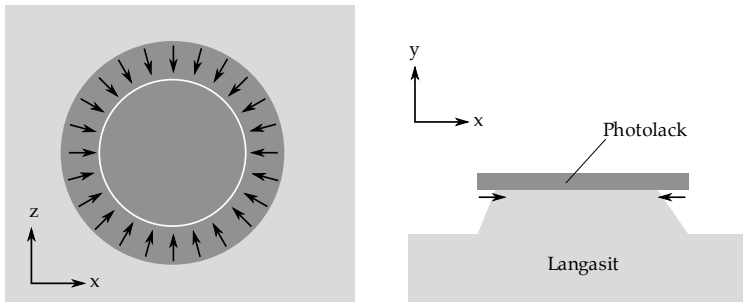


Abbildung 3.5.: Teststruktur zur Untersuchung der Unterätzrate senkrecht zur Y-Achse.

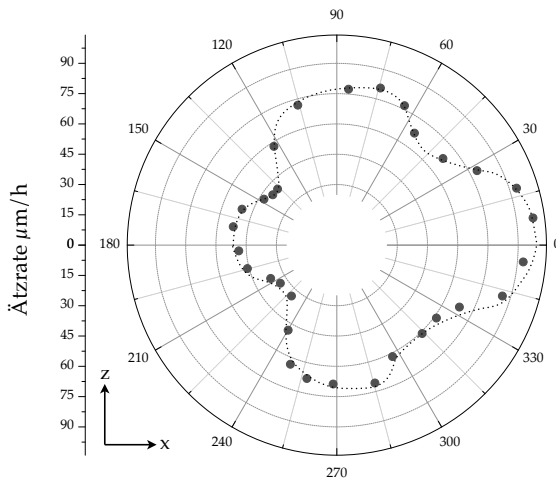


Abbildung 3.6.: Ätzgeschwindigkeiten von Langasit in Phosphorsäure senkrecht zur y-Achse bei einer Temperatur von 90 °C.

In Richtung der $+x$ -Achse ist die Ätzgeschwindigkeit mit etwa $90 \mu\text{m/h}$ bei 90°C am höchsten, wodurch vergleichsweise flache Kanten entstehen. In $-x$ - sowie in z -Richtung sind die Ätzgeschwindigkeiten niedriger und die Seitenwände daher steiler. Dieses Verhalten lässt sich beispielsweise nutzen, um die Kristallorientierung auf einem Resonator zu bestimmen. Des Weiteren ermöglicht der flachere Anstieg parallel zur x -Achse das Aufbringen von Elektroden mit Hilfe von gerichteten Abscheidemethoden wie der Laserablation ohne eine Leitungsunterbrechung an einer steilen Kante zu riskieren. Abbildung 3.7 zeigt den typischen Prozessablauf bei der nasschemischen Herstellung dünner Lagasitmembranen, bei dem dies realisiert wurde.

Es zeigte sich, dass durch den anisotropen Ätzprozess bereits geringe Oberflächenfehler und Rauigkeiten zur einer starken Verschlechterung der Oberflächenqualität führen. Für glatte Oberflächen nach dem Ätzen ist somit eine möglichst glatte Ausgangsoberfläche notwendig.

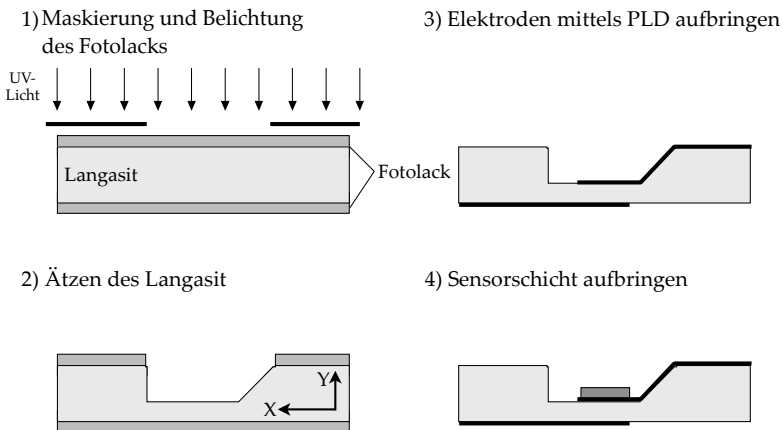


Abbildung 3.7.: Herstellungsprozess für mikrostrukturierte Langasitmembranen.

3.2. Messaufbau und Messwertaufnahme

3.2.1. Messaufbau

Die Untersuchungen der Eigenschaften beschichteter Langsitresonatoren wurden in einem gasdichten Ofen durchgeführt, welchem über eine Gas- mischanlage ein definiertes Gas zugeführt werden kann. Mit einer Zirkon- oxid-sauerstoffpumpe zwischen Gasmischanlage und Ofen lässt sich der Gasmischung gezielt Sauerstoff zugeben, um definierte Sauerstoffpartial- drücke einzustellen.

Die zu untersuchenden Resonatoren werden in einem hochtemperatur- stabilem Aluminiumoxidprobenhalter befestigt und über Platinzuführun- gen kontaktiert. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement, welches sich direkt unterhalb der Resonatoren befindet. Des Weiteren wird der Sauerstoffpartialdruck mittels eines potenziometrischen Sensors in der Nähe der Resonatoren bestimmt.

3.2.2. Messwertaufnahme

Zur Ermittlung der Eigenschaften piezoelektrischer Resonatoren wurde die Impedanzspektroskopie im Niederfrequenzbereich mit Hilfe eines So- lartron 1260 Impedanzanalysators sowie im Bereich der Resonanzfrequenz ein HP 5100B Netzwerkanalysator verwendet. Um den Einfluss der Zu- leitungen und des Messaufbaus auf die Resonanzspektren zu minimieren, werden deren Einflüsse bei Netzwerkanalysatormessungen mit Hilfe einer 3-Term-Kalibrierung kompensiert [122].

Bestimmung der Volumeneigenschaften

Die Messungen im Niederfrequenzbereich dienen dabei vor allem der Be- stimmung der Volumeneigenschaften der Resonatoren, wie des Volumen- widerstandes R_B und der Parallelkapazität C_0 . Der Frequenzbereich für piezoelektrische Resonatoren liegt hierbei typischerweise im Bereich zwi- schen einem Hertz und einem Megahertz. Zur Ermittlung der Materialpa- rameter wird dafür das Impedanzspektrum aufgezeichnet und durch An- passen eines geeigneten Ersatzschaltbildes an die Messdaten die jeweiligen

Werte bestimmt.

So lässt sich beispielsweise ein Langsitresonator durch eine Parallelschaltung einer Kapazität und eines Widerstandes beschreiben. Diese beiden Komponenten entsprechen dabei der Parallelkapazität C_0 und dem Volumenwiderstand R_b aus dem erweiterten Butterworth-van-Dyke-Ersatzschaltbild. Ein zusätzlich in Reihe geschalteter Widerstand R_L repräsentiert die Zuleitungen. Stellt man das Impedanzspektrum des Ersatzschaltbildes als Nyquistplot dar, ergibt sich ein Halbkreis mit dem Durchmesser R_b , der auf der reellen Achse um R_L verschoben ist (Abbildung 3.8).

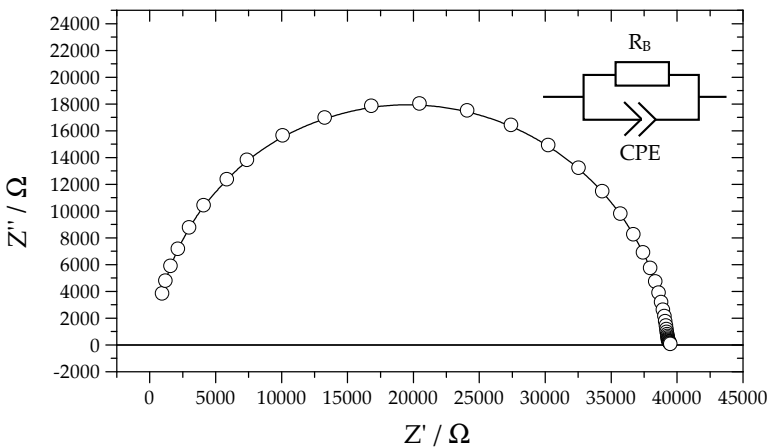


Abbildung 3.8.: Typisches Impedanzspektrum im Frequenzbereich 1 Hz - 500 kHz von Langsit bei einer Temperatur von 600 °C. Die Messdaten können dabei durch ein einfaches R-CPE-Glied dargestellt werden.

Bei vielen realen Systemen ergibt sich bei der Messung der Impedanz oft eine Abflachung des Halbkreises, welche beispielsweise durch Porositäten der Elektroden oder durch eine nicht homogene Dicke der Probe hervorgerufen werden kann [123]. Daher bietet es sich häufig an, die Kapazität durch ein Constant-Phase-Element (CPE) zu ersetzen (Abbildung 3.9). Die Impedanz Z_{CPE} eines solchen Elements lässt sich wie folgt be-

3. Experimentelles

schreiben [124]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0(i\omega)^p}. \quad (3.1)$$

Der Faktor Q_0 ist die sogenannte Pseudokapazität. Der Exponent p ist ein Maß für die Abflachung des Halbkreises, wobei $t = p$ dem Verhalten einer normalen Kapazität und $p = 0$ einem Widerstandsverhalten entspricht. Zur Bestimmung der Volumeneigenschaften ist eine Umrechnung in die tatsächliche Kapazität des Elements nötig.

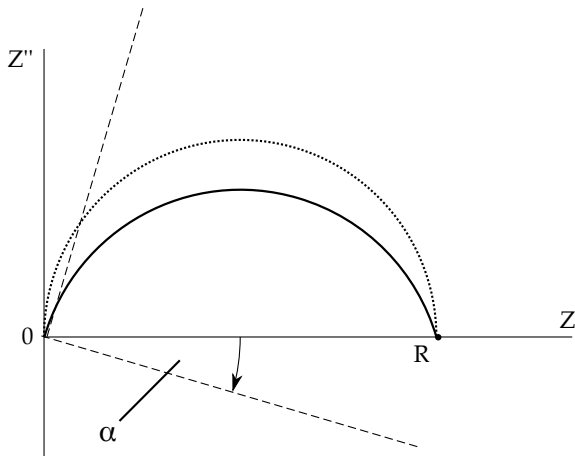


Abbildung 3.9.: Schematische Darstellung der Impedanz eines ZARC-Elements und eines idealen RC-Gliedes (gepunktet).

Nach Ozarem [125] kann die die Impedanz eines zu einem Widerstand parallel geschaltetem CPE mit Hilfe eines so genannten ZARC-Elements [123] beschrieben werden, bei welchem nicht von einer Inhomogenität der Kapazität sondern der Zeitkonstanten ausgegangen wird. Bei diesem Element wird die Abflachung des Halbkreises durch die Rotation um den Winkel $\alpha = p \cdot \pi/2$ beschrieben [126]. Für die Impedanz des ZARC-Elements gilt allgemein:

$$Z_{ZARC} = \frac{R}{1 + (i\omega T)^p}. \quad (3.2)$$

Die Impedanz für eine Parallelschaltung von CPE und Widerstand berechnet sich

$$Z_{ZARC} = \frac{R}{1 + (i\omega)^p R Q_0}. \quad (3.3)$$

Gleichungen 3.2 und 3.3 sind äquivalent, wenn gilt:

$$R \cdot Q_0 = T^p \quad (3.4)$$

Mit der Zeitkonstanten $T = C_0 \cdot R$ kann aus Gleichung 3.4 folgende Beziehung zwischen den Ersatzschaltbildparametern R und Q_0 und der realen Kapazität hergeleitet werden:

$$C_0 = \frac{(Q_0 R)^{1/p}}{R}. \quad (3.5)$$

Die gleiche Vorgehensweise wie bei der Bestimmung der Volumeneigenschaften kann auch für die Bestimmung der Leitfähigkeit der verwendeten Sensorschichten verwendet werden. Um den Einfluss des Substrates zu minimieren, wird die Schicht auf einkristalline Aluminiumoxidwafer aufgebracht, welche auch bei hohen Temperaturen eine vernachlässigbare Leitfähigkeit aufweisen. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wird der Widerstand der Sensorschicht zwischen zwei großflächigen Platinelektroden (Abbildung 3.10) ermittelt.

Aus dem gemessenen Widerstand und den bekannten geometrischen Abmessungen der Probe (Abstand zwischen den Platinkontakten l_2 , Breite der Sensorschicht b_s und der Dicke der Schicht d_s) kann die elektrische Leitfähigkeit σ_s des Schichtmaterials wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_s = \frac{1}{R} \cdot \frac{b_s \cdot d_s}{l_s}. \quad (3.6)$$

Bei der Auswertung der Resonanzspektren der Langasitresonatoren bieten sich unterschiedliche Konzepte an. So lässt sich beispielsweise an

3. Experimentelles

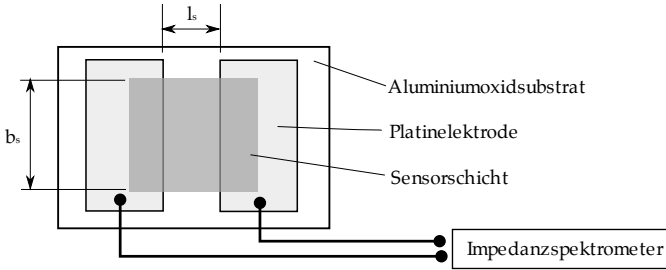


Abbildung 3.10.: Schematischer Aufbau der Proben zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Sensorschichten.

die gemessenen Spektren ein geeignetes Ersatzschaltbild bzw. ein physikalisches Modell [64] anpassen, um so Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften ziehen zu können. Als mögliches Modell kann hierbei das erweiterte BvD-Ersatzschaltbild verwendet werden, aus dem sich die piezoelektrischen und elastischen Materialparameter des Resonators ermitteln lassen. Da sich im BvD-Ersatzschaltbild sechs freie Parameter befinden, besteht bei der Regression die Gefahr einer hohen Ungenauigkeit, da unterschiedliche Parameter oft eine ähnliche Auswirkung auf das Resonanzspektrum haben und somit das Ergebnis der Regression verfälschen können.

Es besteht jedoch die Möglichkeit, die Ergebnisse aus den Messungen im Niederfrequenzbereich als feste Parameter im Ersatzschaltbild zu verwenden. So können beispielsweise die Parallelkapazität C_0 und der Volumenwiderstand R_b bei niedrigen Frequenzen genau bestimmt werden, so dass sich die Anzahl der freien Parameter auf drei reduziert. Dieses Verfahren bietet sich jedoch nur an, wenn die Möglichkeit besteht, die Impedanzmessung in einem großen Frequenzbereich auszuführen und ist somit vor allem für den Laboreinsatz oder für Prozesse mit großen Zeitkonstanten geeignet.

Während die Nutzung eines komplexen Ersatzschaltbildes vor allem für die Untersuchung von Materialeigenschaften und Sensoreffekten von Vorteil ist, da es Rückschlüsse auf die physikalischen Eigenschaften der Resonatoren ermöglicht, bietet sich die Verwendung einer Lorentzfunkti-

on vor allem für den Einsatz in Sensorapplikationen an. Auf Grund der wenigen freien Parameter ist die benötigte Rechenleistung zur Datenauswertung vergleichsweise gering, so dass eine Implementation der Applikationssoftware auch auf kostengünstigen Mikrocontrollerplattformen möglich ist.

Bei der Auswertung der Impedanzspektren in dieser Arbeit wurden verschiedene Softwarepakete eingesetzt. Die Bestimmung der Ersatzschaltbildparameter im Niederfrequenzbereich erfolgte mit Hilfe des Programms ZView von Scribener Associates, Inc. Für die Ermittlung der Ersatzschaltbildparameter wurde neben ZView das Programm ecfit verwendet, welches von Prof. Holger Fritze am LaserAnwendungsCentrum der TU Clausthal entwickelt wurde. Das Anpassen der Parameter der Lorentzfunktion an den Realteil der Admittanz erfolgte mit ecfit oder GNUplot. Alle drei Softwarepakete nutzen den Levenberg-Marquardt-Algorithmus [127], einen nichtlinearen Regressionsalgorithmus, zur iterativen Anpassung der Messdaten an das entsprechende Modell.

Temperaturkompensation

Die Temperaturkoeffizienten der verwendeten Langasitresonatoren betragen bei hohen Temperaturen mehrere hundert Hertz pro Kelvin, während das Messsignal nur in der Größenordnung von 10 Hz liegt. Aus diesem Grund ist eine Temperaturkompensation der Resonanzfrequenz notwendig. Im Falle von Quarzresonatoren geschieht dies meist durch die Verwendung temperaturunabhängiger Kristallschnitte wie dem AT-Schnitt [128]. Dabei ist man auf einen eingeschränkten Temperaturbereich festgelegt, so dass für unterschiedliche Temperaturbereiche verschiedene Kristallschnitte erforderlich sind.

Auch die Nutzung eines zweiten Referenzresonators ohne Sensorschicht [129] bzw. einer Temperaturmessung mit einem Thermoelement in der Nähe des Resonators ermöglicht nicht die erforderliche Messgenauigkeit im Bereich weniger Hundertstel Kelvin. Des Weiteren treten durch eine räumliche Trennung und unterschiedliche Wärmekapazitäten von Resonator und Messstelle Zeitverzögerungen auf. Auch katalytische Reaktionen des Messgases mit den Platinelektroden können zu Temperaturschwan-

3. Experimentelles

kungen führen.

Es bietet sich daher eine rechnerische Kompensation unter Nutzung der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten des ersten und dritten Obertons des Resonators an, welche über den gesamten Temperaturbereich erstreckt werden kann [64, 130].

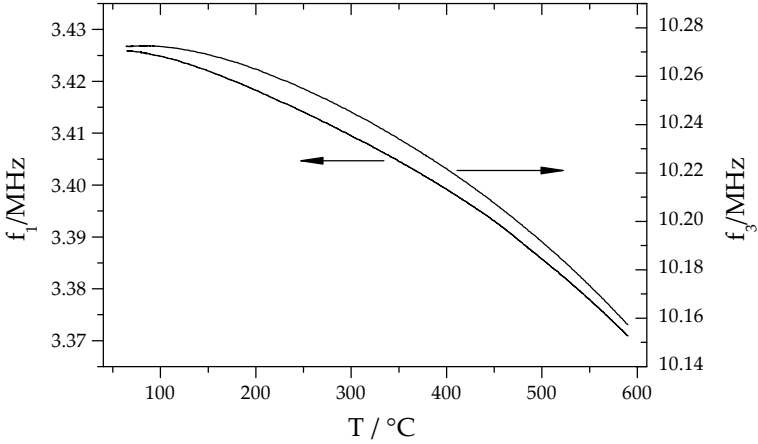


Abbildung 3.11.: Resonanzfrequenz des ersten und dritten Obertons eines Langsitresonators in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 3.11 zeigt den Verlauf des Grund- und des dritten Obertons in Abhängigkeit der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich vereinfacht mit Hilfe einer Parabel beschreiben. Die Funktionen für den ersten und dritten Oberton weisen dabei unterschiedliche Scheitelpunkte auf. Während der Scheitelpunkt des ersten Obertons bei etwa $30\text{ }^\circ\text{C}$ zu finden ist, liegt er für den dritten Oberton bei etwa $85\text{ }^\circ\text{C}$ [99].

Der Frequenzanstieg in Abhängigkeit der Temperatur kann in einem begrenzten Temperaturbereich als lineare Funktion betrachtet werden.

$$f_1(T, m, ..) = f_1^0(m, ..) + c_1(T - T_0) \quad (3.7)$$

$$f_3(T, m, ..) = f_3^0(m, ..) + c_3(T - T_0) \quad (3.8)$$

Durch Gleichsetzen des Terms $(T - T_0)$, welcher in beiden Gleichungen vorkommt, erhält man

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{f_1(T, m, ..) - f_1^0(m, ..)}{f_3(T, m, ..) - f_3^0(m, ..)}. \quad (3.9)$$

Für die Berechnung einer temperaturunabhängigen Frequenz f_{TC} gilt [64]:

$$f_{TC}(m, ..) = f_1^0(m, ..) - \frac{c_1}{c_3} f_3^0(m, ..) = f_1(T, m, ..) - \frac{c_1}{c_3} f_3(T, m, ..) \quad (3.10)$$

Die damit berechneten temperaturunabhängigen Frequenzänderungen Δf_{TC} entsprechen dabei nicht direkt den mittels der Sauerbrey-Gleichung bestimmten Frequenzänderungen. Die Masseempfindlichkeit S_{TC} wird durch die Anwendung der Temperaturkompensation verändert, wodurch es sowohl zu einer Änderung des Vorzeichens als auch des Betrages kommen kann [64]:

$$S_{TC} = S^{(1)} \left(1 - \frac{3c_1}{c_3}\right) \quad (3.11)$$

Bei einer Temperatur von 600 °C liegt die Temperaturspanne eines 5 MHz-Resonators, in dem ohne Anpassung der linearen Koeffizienten gearbeitet werden kann, bei etwa ± 30 K. Die Änderungen der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz durch den Einfluss der Temperatur betragen dabei weniger als 10 Hz.

3. Experimentelles

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Sensoreffekte und Designparameter

4.1.1. Elektrodengeometrien

Zur Überprüfung des Einflusses verschiedener Elektrodengeometrien wurden Resonatoren mit unterschiedlichen Elektroden- und Sensorschichtlayouts hergestellt und bezüglich ihres Resonanzverhaltens in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks untersucht.

Es lassen sich zwei grundlegende Elektrodenlayouts (siehe Abbildung 4.1) unterscheiden. Bei beiden Layouts weisen die Elektroden auf Vorder- und Rückseite des Resonators einen unterschiedlichen Durchmesser auf. Im Fall des ersten Layouts befindet sich die sensitive Schicht auf der Seite mit der größeren Elektrode. Es wirken sich somit nur Änderungen der mechanischen Eigenschaften, wie die Masse der Sensorschicht, auf den Resonator aus. Im Nachfolgenden soll diese Konfiguration vereinfachend als Mikrowaagemodus bezeichnet werden, auch wenn nichtgravimetrische Effekte, wie beispielsweise Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften, einen Einfluss auf die Resonanzfrequenz zeigen.

Beim zweiten Layout befindet sich die sensitive Schicht auf der Seite mit der kleineren Elektrode und hat einen größeren Durchmesser als diese. Je nach Leitfähigkeit der Sensorschicht kann es hier zu verschieden großen effektiven Elektrodenflächen kommen. Dieser Sensormodus wird daher im Folgenden als Leitfähigkeitsmodus bezeichnet.

Die ersten Messungen unter Verwendung der beiden Elektrodenlayouts wurden zunächst mit TiO_2 als Sensorschicht in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei einer Temperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt (siehe Abbildung 4.2). Der Sauerstoffpartialdruck wurde in einem Bereich von 10^{-5} bis 10^{-20} bar variiert.

Der Resonator im Mikrowaagemodus zeigt bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10^{-14} bar eine Verringerung der temperaturkom-

4. Ergebnisse und Diskussion

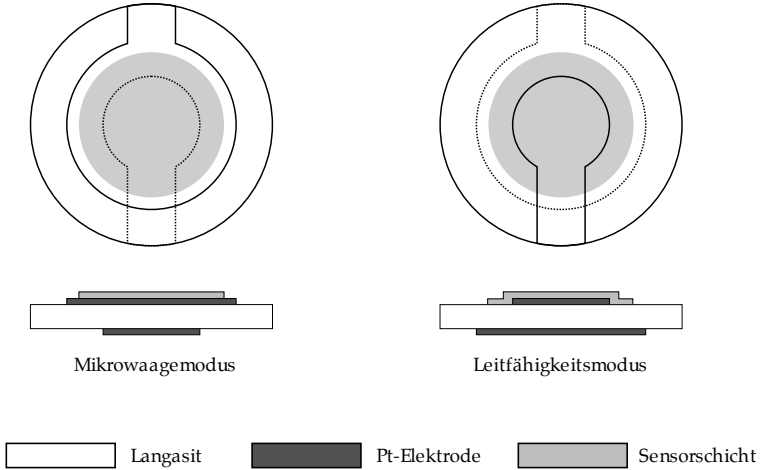


Abbildung 4.1.: Querschnitt durch Resonatoren mit einem Elektroden- und Sensorschichtlayout zur Bestimmung mechanischer (A) beziehungsweise elektrischer (B) Effekte.

pensierten Resonanzfrequenz, welche im Stabilitätsbereich von Langasit bis 10^{-21} bar etwa 70 Hz beträgt.

Auch der Resonator im Leitfähigkeitsmodus zeigt bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10^{-14} bar eine Verringerung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz. Allerdings fällt diese etwa um den Faktor 10 stärker aus, als dies im Mikrowaagemodus zu beobachten ist.

Auf die Ursachen des Leitfähigkeitseffektes und den Einfluss unterschiedlicher Schichtparameter von Sensorschicht und Elektroden wird in den folgenden Abschnitten detailliert eingegangen. Dazu wird ausgehend von der sauerstoffpartialdruckabhängigen Leitfähigkeit der Sensorschicht ein Modell für die Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche aufgestellt und der Einfluss einer Änderung der effektiven Elektrodenfläche auf die Resonanzfrequenz untersucht.

Der Mikrowaagemodus soll bei der Diskussion der Messergebnisse für CeO_2 -Schichten näher betrachtet werden (Abschnitt 4.2.2), da bei diesem Material vergleichsweise viele Referenzdaten bezüglich der Nichtstöchio-

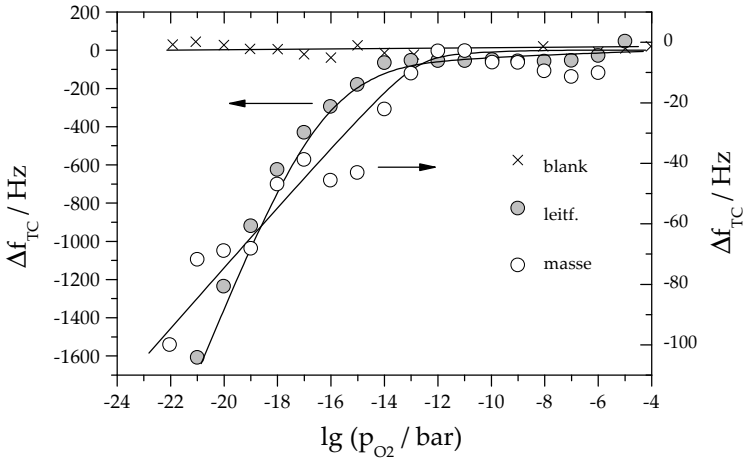


Abbildung 4.2.: Resonanzfrequenz eines TiO_2 -beschichteten Resonators im Leitfähigkeits- und im Mikrowaagemodus in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks im Vergleich zu einem Resonator ohne Sensorschicht.

metrie im Temperaturbereich um 600° bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und ihrer Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften vorliegen.

4.1.2. Leitfähigkeitsverhalten von TiO_2 - und CeO_2 -Sensorschichten in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

Um den Einfluss der Sensorschicht auf die Resonanzeigenschaften eines beschichteten Resonators beurteilen zu können, wurde das Leitfähigkeitsverhalten der Sensorschichten TiO_2 und CeO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich von 10^{-5} bis zu 10^{-25} bzw. 10^{-21} bar bei einer Temperatur von $600^\circ C$ untersucht. Aus dem Anstieg der Leitfähigkeit über den Sauerstoffpartialdruck bei einer doppeltlogarithmischen Darstellung lässt sich der Exponent m (Gleichung 2.5) bestimmen, welcher Rückschlüsse auf den vorliegenden Defektmechanismus ermöglicht.

4. Ergebnisse und Diskussion

TiO₂

Abbildung 4.3 zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von TiO₂ in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Es lassen sich zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen m erkennen. Unterhalb von $p_{O_2} = 10^{-10}$ bar beträgt der Anstieg $m = -1/4$. Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, wird dieses Verhalten auf die Bildung dreifach positiv geladener Titanzwischengitterstellen zur Kompensation des ausgebauten Sauerstoffs zurückgeführt.

Bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10^{-10} bar kommt es zu einer Änderung des dominierenden Defektgleichgewichts. Unter der Annahme sauerstoffpartialdruckunabhängiger Beweglichkeiten kann der beobachtete Anstieg $m = -1/6$ durch die partielle Reduktion von TiO₂ durch Bildung von Sauerstoffleerstellen begründet werden.

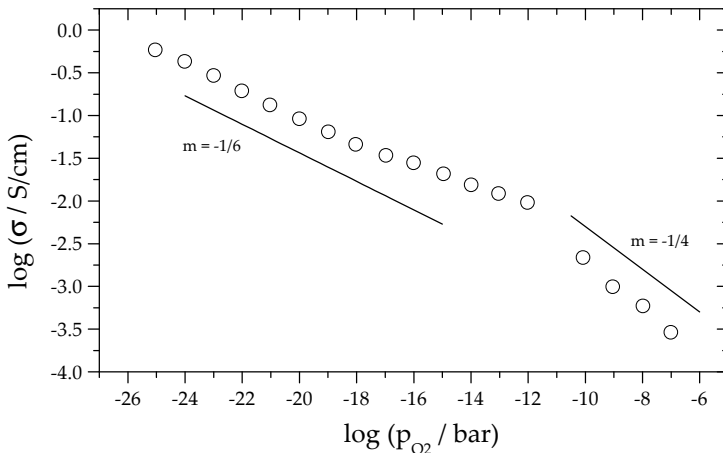


Abbildung 4.3.: Leitfähigkeit einer mittels Laserablation hergestellten TiO₂-Sensorschicht in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

CeO₂

Auch bei CeO₂ kann ein Anstieg von $m = -1/6$ beobachtet werden, hier allerdings im Bereich höherer Sauerstoffpartialdrücke oberhalb von 10^{-10}

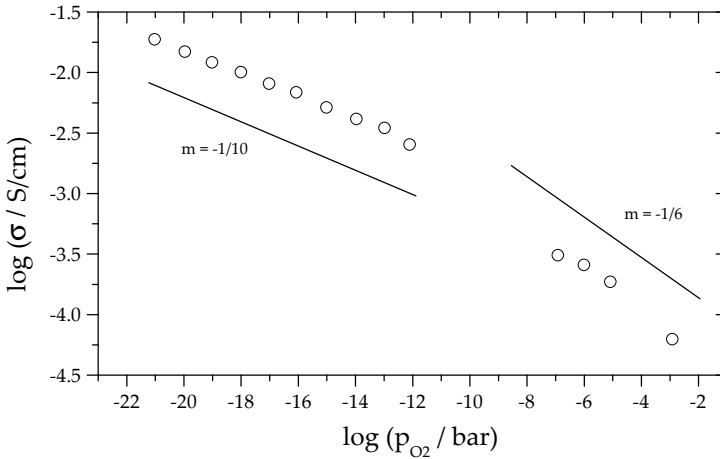


Abbildung 4.4.: Leitfähigkeit einer mittels Laserablation hergestellten CeO_2 -Sensorschicht in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

bar. Hin zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken verringert sich der Anstieg auf einen Wert von $m = -1/10$.

Dieses Verhalten wurde bereits von Suzuki et al. [131] in nanokristallinem Ceroxid beobachtet. Die Autoren vermuten einen Einfluss von Oberflächen- oder Korngrenzeneffekten als Ursache für den flachen Anstieg.

Die Kenntnis des Leitfähigkeitsverhaltens einer Sensorschicht ermöglicht eine Bestimmung des optimalen Messbereichs und eine Dimensionierung der Resonatoren in Bezug auf Dicke und Durchmesser der Sensorschicht. Diese Aspekte werden im folgenden Abschnitt näher betrachtet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1.3. Einfluss geometrischer Parameter

Der Einfluss der Sensorschicht und der Resonatordicke auf die Elektrodenfläche

Um die Auswirkungen der Elektroden- und der Sensorschichtgeometrie auf die effektive Elektrodenfläche A_E beschreiben zu können, wurden die Widerstände des Substrates und der Sensorschichten mit Hilfe eines vereinfachten Ersatzschaltbildes nachgebildet. Das Ersatzschaltbild (Abbildung 4.5) besteht dabei aus einem Widerstandsnetzwerk, in welchem der Resonator in Ringe gleicher Fläche zerlegt wurde, wobei die Anzahl der Ringe so gewählt wurde, dass die laterale Auflösung in etwa der Resonatordicke entspricht. Es wurde eine radialsymmetrische Verteilung angenommen. Die Widerstände R_{S_s} repräsentieren die Sensorschicht, deren Betrag von der Dicke und Leitfähigkeit der Sensorschicht abhängig ist, während die Widerstände R_{LGS} den Langasit repräsentieren. Da die Leitfähigkeit der Platinelektroden in Relation zu den Leitfähigkeiten des Schicht- bzw. Substratmaterials sehr groß ist, wird ihr Widerstand als null angenommen. Der Einfluss von Randfeldern wurde nicht berücksichtigt.

Die Änderung des Volumenwiderstandes R_B wird als Maß für die Änderung des effektiven Elektrodendurchmessers A_E in Bezug auf den minimalen Elektrodendurchmesser A_{min} bei isolierender Sensorschicht angenommen (Gleichung 4.1).

$$\frac{A_{min}}{A_E} = \frac{R_B}{R_{Bmin}} \quad (4.1)$$

Für eine isolierende Sensorschicht gilt für den maximalen Volumenwiderstand R_{Bmax} :

$$R_{Bmax} = \frac{1}{\sigma_R} \frac{d}{A_{min}}. \quad (4.2)$$

Mit Hilfe dieses Modells lässt sich der Einfluss verschiedener geometrischer Parameter der Resonatoren modellieren und beurteilen. Als veränderlicher Parameter für die Berechnungen diene die Leitfähigkeit σ_S der Sensorschicht. Bei bekannter Abhängigkeit der Leitfähigkeit der verwendeten Sensorschicht vom Sauerstoffpartialdruck sind Aussagen zum Verhalten der Schicht bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken möglich.

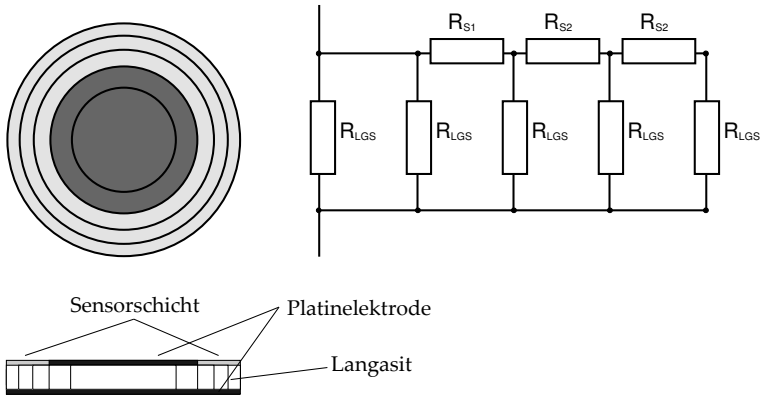


Abbildung 4.5.: Vereinfachte Darstellung des verwendeten Ersatzschaltbildes und der Bedeutung der einzelnen Ersatzschaltbildparameter zur Simulation der Verteilung der elektrischen Anregung eines beschichteten Langasitresonators.

Zur anschaulicheren Diskussion werden für TiO_2 ausgewählte Sauerstoffpartialdrücke (bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ bar; 10^{-10} bar; 10^{-15} bar und 10^{-20} bar) und die entsprechenden Leitfähigkeiten herangezogen.

Ausgangspunkt des Modells bilden Langasitresonatoren mit einer Dicke von $270 \mu\text{m}$ und Elektrodendurchmessern von 5 bzw. 8 mm auf Vorder- und Rückseite, einer Dicke der Sensorschicht von 800 nm und einem Sensorschichtdurchmesser von 6 bzw. 8 mm.

Abbildung 4.6 zeigt die lokale Verteilung des elektrischen Anregungspotenzials bei ausgewählten Schichtleitfähigkeiten. Bei niedrigen Schichtleitfähigkeiten ist die angeregte Fläche auf den Bereich der Platinelektrode begrenzt. Sie breitet sich bei zunehmender Leitfähigkeit der Schicht immer weiter aus. Bei Schichtleitfähigkeiten oberhalb von 10^{-2} S/mm ist das Anregungspotenzial über die gesamte Fläche der Sensorschicht gleichmäßig verteilt, die effektive Elektrodenfläche erreicht ihre maximale Ausdehnung.

4. Ergebnisse und Diskussion

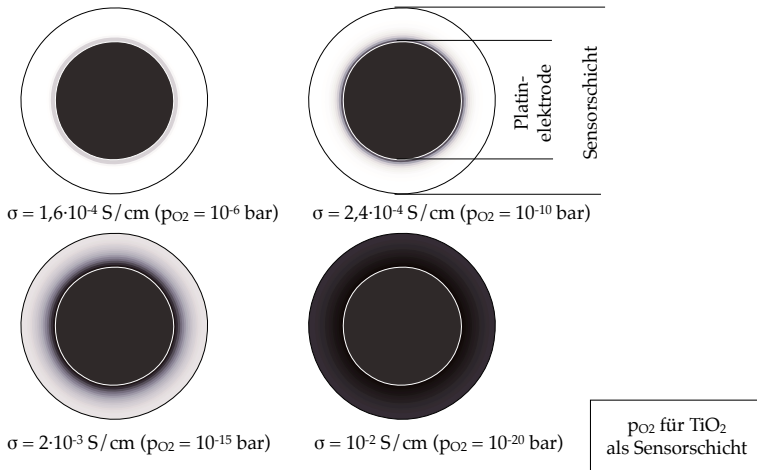


Abbildung 4.6.: Simulation der lokalen Verteilung des elektrischen Anregungspotenzial bei verschiedenen Schichtleitfähigkeiten. Bereiche minimaler Anregung sind weiß, Bereiche mit maximaler Anregung schwarz dargestellt. In Klammern sind zusätzlich die entsprechenden Sauerstoffpartialdrücke für TiO_2 -Sensorschichten angegeben.

nung. Bezogen auf TiO_2 als Sensorschicht bedeutet dies, dass erst bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10^{-10} bar mit einer Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche zu rechnen ist und bei etwa 10^{-20} bar die maximale Ausdehnung erreicht wird.

Der Einfluss der Resonator- und Schichtgeometrie soll nachfolgend im Einzelnen betrachtet werden.

Durchmesser der Sensorschicht

Der Durchmesser der aufgetragenen Sensorschicht legt den maximalen Elektrodendurchmesser fest, der bei einer hohen Schichtleitfähigkeit erreicht werden kann. Der minimale Durchmesser bei niedriger Schichtleitfähigkeit wird durch den Durchmesser der Platinelektrode bestimmt. Der Volumenwiderstand R_B als Maß für die Elektrodenfläche kann dabei Werte zwischen dem nach Gleichung 4.2 berechneten maximalen Wert bei nied-

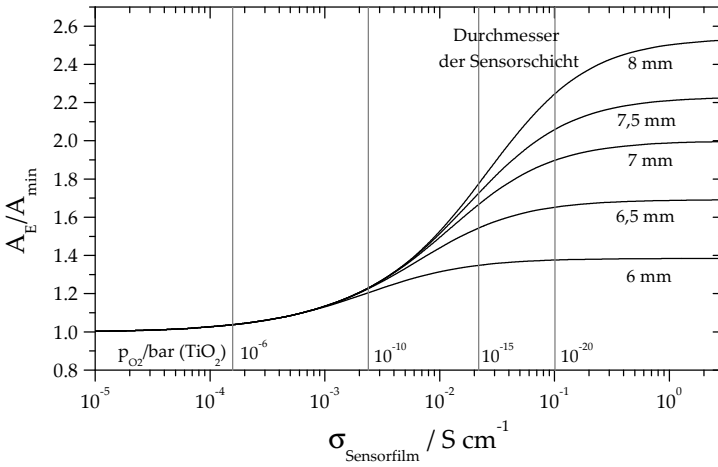


Abbildung 4.7.: Modell der relativen Änderung der effektiven Elektrodenfläche eines Langsitresonators in Abhängigkeit der Sensorschichtleitfähigkeit (Dicke 800 nm) bei 600 °C bei Variation des Sensorschichtdurchmessers im Leitfähigkeitsmodus. Die Dicke des Resonators beträgt 270 μm und der Durchmesser der Platinelektroden auf Vorder- und Rückseite 5 mm bzw. 8 mm.

rigen Schichtleitfähigkeiten und

$$R_{Bmin} = \frac{1}{\sigma_R} \frac{d_R}{A_{Sensorfilm}} \quad (4.3)$$

bei hohen Schichtleitfähigkeiten annehmen.

Abbildung 4.7 zeigt die relativen Änderungen der Elektrodenfläche als Funktion der Leitfähigkeit bei verschiedenen Sensorschichtdurchmessern. Neben einer Vergrößerung der relativen Änderung mit zunehmendem Sensorschichtdurchmesser ist auch eine Vergrößerung des Leitfähigkeitsintervalls sichtbar, in dem eine Änderung des Volumenwiderstandes zu verzeichnen ist. Bei einem Durchmesser der Sensorschicht von sechs Millimetern ist schon bei Leitfähigkeiten oberhalb $\sigma_{Sensorfilm} = 10^{-1} \text{ S/cm}$ kaum noch eine Veränderung des Volumenwiderstandes zu verzeichnen, da das Leitfähigkeitsmaximum bereits fast erreicht ist. Bei größeren Durch-

4. Ergebnisse und Diskussion

messern verschiebt sich dieser Bereich hin zu höheren Leitfähigkeiten und das Leitfähigkeitsintervall, in dem eine Änderung der Elektrodenfläche zu beobachten ist, wird größer.

Dicke der Sensorschicht

Eine Erhöhung der Sensorschichtdicke führt zu einer Erhöhung des Leitwertes der Sensorschicht. Der Leitwert G_{Schicht} ist dabei proportional zu dem Produkt aus Sensorschichtdicke d_{Schicht} und Leitfähigkeit der Sensorschicht σ_{Schicht} :

$$G_{\text{Schicht}} \sim \sigma_{\text{Schicht}} d_{\text{Schicht}} \quad (4.4)$$

Eine Verdopplung der Sensorschichtdicke hat den gleichen Einfluss auf den Volumenwiderstand R_B wie eine Verdopplung der Sensorschichtleitfähigkeit. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich der Sauerstoffpartialdruckbereich, in dem eine Änderung von R_B auftritt, zu höheren Sauerstoffpartialdrücken und erlaubt somit eine einfache Anpassung des Messbereiches. Mittels Laserablation lässt sich die Schichtdicke im Bereich zwischen 100 nm und etwa 4 μm variieren, so dass eine Verschiebung des Messbereiches, um etwas mehr als eineinhalb Größenordnungen bezogen auf die Leitfähigkeit der Sensorschicht möglich ist (Abbildung 4.8). Dies entspricht beispielsweise bei einer TiO_2 -Sensorschicht in etwa einer Verschiebung der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Elektrodenfläche bei konstanter Schichtleitfähigkeit von 10^{-15} bar auf 10^{-10} bar.

Dicke des Langasitsubstrates

Auch die Dicke des Langasitsubstrates hat einen Einfluß auf die Größenänderung der effektiven Elektrodenfläche in Abhängigkeit der Schichtleitfähigkeit. Nach Gleichung 4.2 und 4.3 geht die Dicke linear in den Volumenwiderstand ein. Eine Verringerung der Substratdicke führt dabei zu einer Verringerung von R_B (siehe Abbildung 4.9 oben), so dass es bei ansonsten gleichen Resonator- und Sensorschichteigenschaften zu einer Abflachung der Kurve in Abhängigkeit der Sensorschichtleitfähigkeit kommt.

4.1. Sensoreffekte und Designparameter

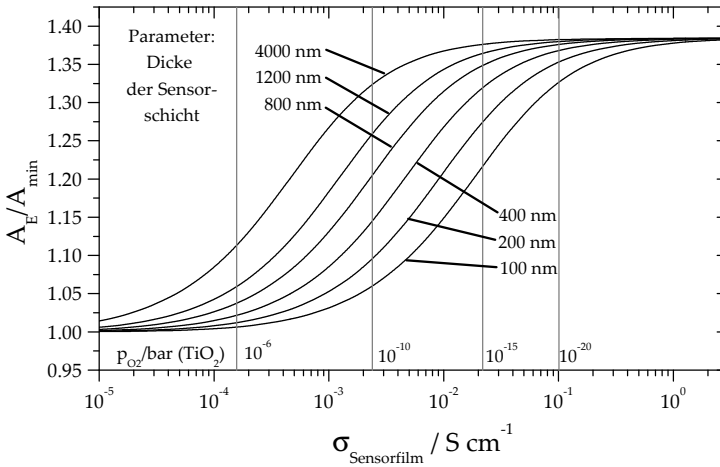


Abbildung 4.8.: Modell der relativen Änderung der effektiven Elektrodenfläche eines Langsitresonators in Abhängigkeit der Sensorschichtleitfähigkeit bei 600 °C bei Variation des Sensorschichtdicke (Durchmesser 6 mm) im Leitfähigkeitsmodus. Die Dicke des Resonators beträgt 270 μm und der Durchmesser der Platinelektroden auf Vorder- und Rückseite 5 mm bzw. 8 mm.

Betrachtet man nur die relativen Änderungen, so zeigt sich bei Verringerung der Resonatordicke eine Verschiebung der Kurven hin zu höheren Schichtleitfähigkeiten beziehungsweise niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken. Bei einem dünnen Resonator dominiert die Leitfähigkeit des Langsits stärker als bei einem dicken Resonator, so dass eine höhere Schichtleitfähigkeit (und damit bei gleicher Schicht ein niedrigerer Sauerstoffpartialdruck) vorherrschen müssen, um eine Auswirkung auf die Änderung des Gesamtvolumenwiderstands R_B zu bewirken.

Im Allgemeinen wird man jedoch für die Anpassung der Eigenschaften des Sensors eher die Parameter der Beschichtung variieren, da dies mit Hilfe einfacher Geometrieänderungen oder Änderung der Beschichtungsparameter möglich ist, während eine Änderung der Resonatordicke nur über zusätzliche Herstellungsschritte möglich ist. Die Herstellung dünner Langsitsubstrate hat neben einer Verschiebung des aktiven Sensorbereiches

4. Ergebnisse und Diskussion

noch weitere Effekte. So führt eine solche Verringerung der Dicke auch zu einer Erhöhung der Masseempfindlichkeit des Resonators. Auf die Möglichkeiten, welche sich durch eine Mikrostrukturierung von Langasitresonatoren ergeben, soll in Kapitel 4.3 gesondert eingegangen werden.

4.1.4. Änderung der Resonanzfrequenz durch Variation der effektiven Elektrodenfläche

Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, ist die Masseempfindlichkeit des Resonators annähernd gaußförmig über den Resonator verteilt. Die maximale Empfindlichkeit liegt in der Elektrodenmitte und nimmt zum Rand hin ab. Durch Einsetzen von Gleichung 2.23 in die Sauerbrey-Gleichung (Gleichung 2.16) ergibt sich für die Änderung der Resonanzfrequenz:

$$\Delta f = \frac{1}{\pi r_e^2} \int_0^{r_e} S(r) \cdot m(r) 2\pi r dr \quad (4.5)$$

Diese ist sowohl von der Verteilung der lokalen Masseempfindlichkeit $S(r)$ als auch von der Masseverteilung $m(r, \theta)$ auf dem Resonator abhängig. Im Falle des Leitfähigkeitsmodus ist die Masseverteilung innerhalb der schwingenden Fläche dabei nicht gleichmäßig. Im Bereich der Platinelektrode ist die Massebelegung deutlich größer als außerhalb des mit Platin beschichteten Bereichs.

Bei einer niedrigen Leitfähigkeit der Sensorschicht findet die Anregung des Resonators nur im Bereich der Platinelektroden statt. Erhöht sich die Leitfähigkeit der Sensorschicht, dann wirkt diese wie eine Elektrode. Es kommt zu einer Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche. Im Bereich der Platinelektrode ist die Masse pro Fläche deutlich größer als in den Bereichen, welche nur von der Sensorschicht bedeckt sind. Durch die Verbreiterung der Gaußkurve kommt es in diesem Bereich zu einer Erhöhung der Masseempfindlichkeit, so dass sich die Masse der Platinschicht stärker auf die Resonanzfrequenz auswirkt als bei niedriger Schichtleitfähigkeit und somit eine Verschiebung der Resonanzfrequenz verursacht (siehe auch Abbildung 4.10).

Die im Leitfähigkeitsmodus beobachteten sauerstoffpartialdruckabhängigen Änderungen der Resonanzfrequenz werden somit nur unwe-

4.1. Sensoreffekte und Designparameter

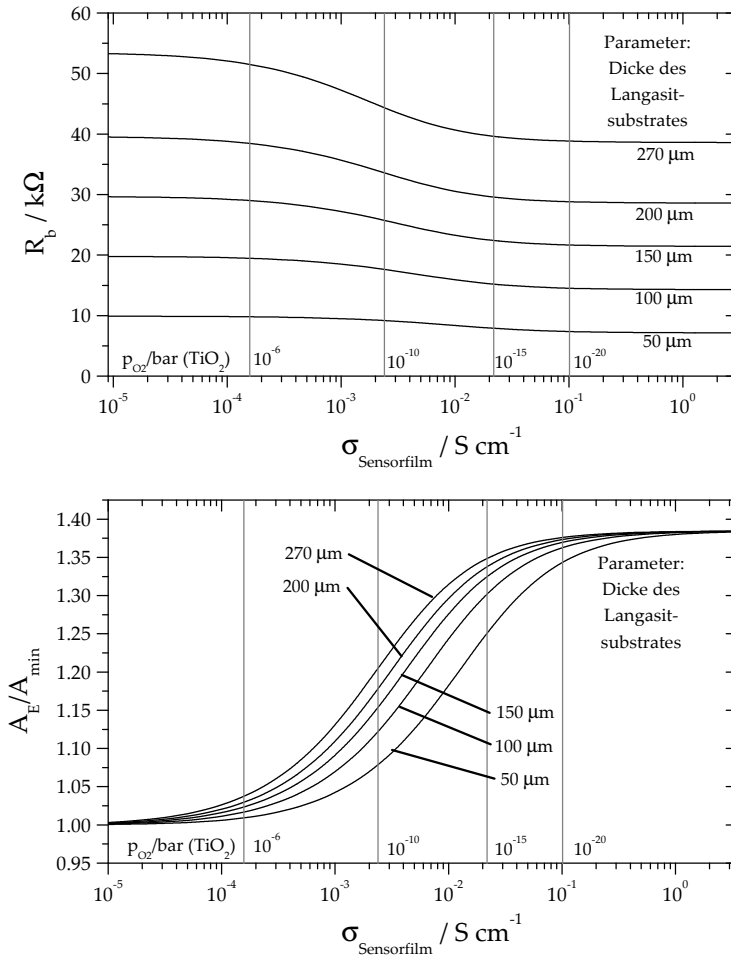


Abbildung 4.9.: Modell des Volumenwiderstandes und der Änderung der effektiven Elektrodenfläche eines Langasitresonators bei 600 °C bei Variation der Resonatordicke im Leitfähigkeitsmodus. Oben sind dabei die Absolutwerte, unten die relativen Änderungen dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

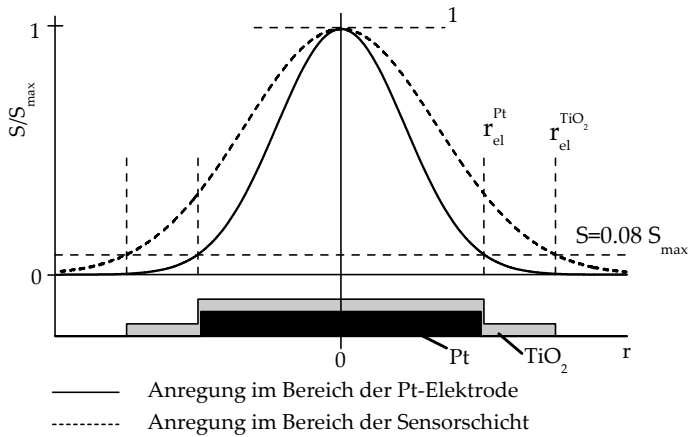


Abbildung 4.10.: Veränderung der Masseempfindlichkeitsverteilung $S(r)$ bei einer Vergrößerung des Elektrodenradius durch Erhöhung der Leitfähigkeit der Sensorschicht. Die Sensorschicht wirkt bei hohen Sauerstoffpartialdrücken isolierend und der Elektrodenradius ist auf r_{el}^{Pt} begrenzt. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken erhöht sich die Leitfähigkeit der Sensorschicht, wodurch diese als zusätzliche elektrische Elektrode wirkt und sich der Elektrodenradius auf $r_{el}^{TiO_2}$ vergrößert.

sentlich durch eine Masseänderung der Schicht, sondern hauptsächlich durch eine Änderung der Masseempfindlichkeitsverteilung durch Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche verursacht.

4.1.5. Temperaturkompensation im Leitfähigkeits- und Mikrowaagmodus

Unter Berücksichtigung konkreter Materialdaten liegt nach Gleichung 3.11 die temperaturkompensierte Masseempfindlichkeit für die verwendeten 5 MHz-Resonatoren bei 600 °C etwa bei

$$S_{tc} = -0,2 \cdot S^{(1)}. \quad (4.6)$$

4.1. Sensoreffekte und Designparameter

Für den Grundton wäre im Mikrowaagemodus unter der Annahme einer Verringerung des Sauerstoffgehaltes bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken eine Frequenzerhöhung mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zu erwarten, während die Resonanzfrequenz im Leitfähigkeitsmodus durch die Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche und der damit scheinbar zunehmenden Masse sinken sollte. Durch den Vorzeichenwechsel ist bei der temperaturkompensierten Frequenz im Mikrowaagemodus mit einer Frequenzerniedrigung und im Leitfähigkeitsmodus mit einer Frequenzerhöhung hin zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken zu rechnen. Tatsächlich zeigt sich in beiden Sensormodi eine Verringerung der Resonanzfrequenz hin zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Auf dieses Verhalten wird im Folgenden näher eingegangen.

Gleichung 3.11 ist nur anwendbar, wenn das Signal in gleicher Weise vom Grund und vom Oberton abhängt. Abbildung 4.11 zeigt den Grundton f_{1M} , den dritten Oberton f_{3M} sowie die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz f_{tcM} des TiO₂-beschichteten Resonators im Mikrowaagemodus. Abbildung 4.11 zeigt den Grundton f_{1M} , den dritten Oberton f_{3M} sowie die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz f_{tcM} des TiO₂-beschichteten Resonators im Mikrowaagemodus. Auf Grund des starken Rauschens der unkompensierten Frequenzwerte im Bereich von ± 25 Hz in Folge von Temperaturschwankungen, wurden die Daten über eine große Anzahl von Messpunkten gemittelt und diese Werte als Grundlage der Darstellung verwendet. Beide Resonatormoden zeigen wie erwartet einen Anstieg der Resonanzfrequenz mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck. Da die Masseempfindlichkeit quadratisch mit der Resonanzfrequenz zunimmt, zeigt f_{3M} eine stärkere Frequenzänderung als der Grundton. Nach Anwendung der Temperaturkompensation f_{tcM} kommt es zu einem Vorzeichenwechsel und zu einer Änderung des Betrages der Frequenzverschiebung (Abbildung 4.11). Die Abweichungen im Betrag von dem nach Gleichung 4.6 zu erwartendem Wert lassen sich durch die Ungenauigkeit der Bestimmung von f_{1M} in Folge einer minimalen Temperaturdrift begründen.

Ein anderes Verhalten lässt sich im Leitfähigkeitsmodus beobachten (Abbildung 4.12). Hier zeigen der Grundton f_{1L} und der dritte Oberton f_{3L} ein gegensätzliches Verhalten. Während der Grundton, wie bei einer

4. Ergebnisse und Diskussion

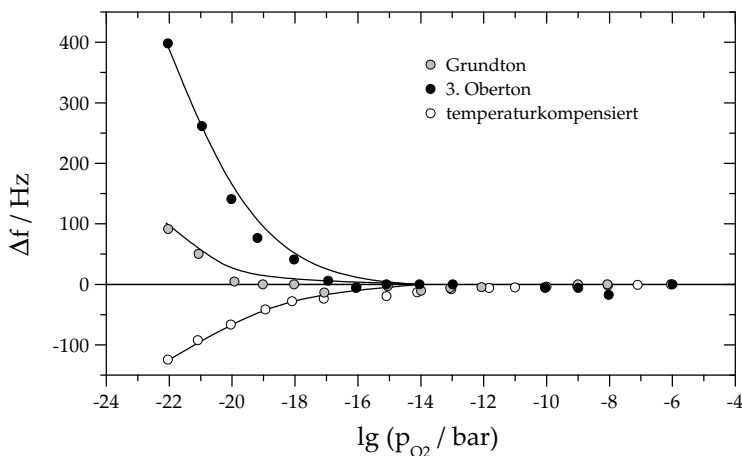


Abbildung 4.11.: Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Resonanzfrequenzänderung für Grund-, und Oberton sowie die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz im Mikrowaagemodus.

Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche zu erwarten, eine Frequenzerniedrigung zu niedrigen p_{O_2} hin erfährt, zeigt sich beim dritten Oberton eine Erhöhung der Resonanzfrequenz, welche in ihrem Betrag etwa der im Mikrowaagemodus entspricht. Die Ursache dieses Verhaltens ist in der bei Grund- und Oberton unterschiedlichen lokalen Verteilung der Masse und der Masseempfindlichkeit über den Resonator zu suchen.

Bei konvex geformten Membranen konnten Hertl et al. eine Verringerung des Durchmessers des zu Schwingungen angeregten Resonatorbereichs mit zunehmendem Oberton messen [132]. Dadurch befindet sich der schwingende Bereich des dritten Obertons auch bei einer Vergrößerung des effektiven Elektrodendurchmessers noch innerhalb der Platinelektroden. Da die Masseverteilung in diesem Bereich weitgehend homogen ist, wird die Frequenzverschiebung in diesem Fall vom Mikrowaagemodus dominiert. Bei einer Anregung des Grundtones vergrößert sich die effektive Elektrodenfläche bei zunehmender Leitfähigkeit der Sensorschicht über den Rand der Platinelektrode hinaus, so dass der zuvor beschriebene Leit-

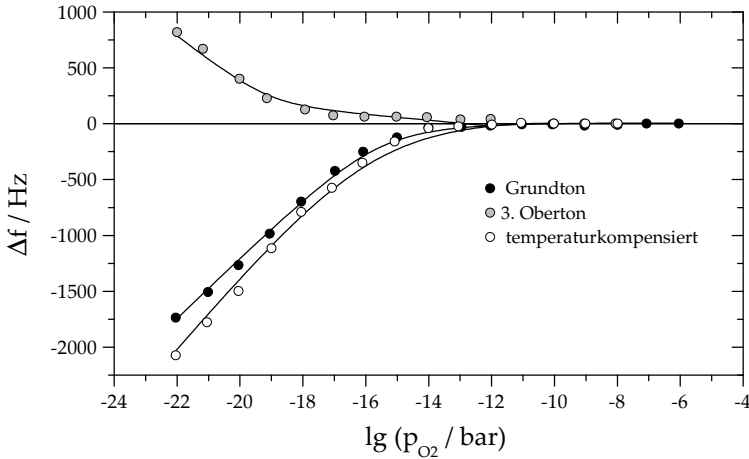


Abbildung 4.12.: Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Resonanzfrequenzänderung für Grund-, und Oberton sowie die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz im Leitfähigkeitsmodus.

fähigkeitseffekt dominiert. Die Anwendbarkeit der Temperaturkompensation (Gleichung 3.10) bleibt dabei erhalten.

4.1.6. Änderung der Materialparameter / Flächenänderung

Um die Änderungen der effektiven Elektrodenfläche verifizieren und quantifizieren zu können, wurde das Verhalten der Resonatoren in diesem Sensormodus detailliert untersucht.

Parameter des Ersatzschaltbildes

Wie bereits im Grundlagenteil (Kapitel 2.2.4) der Arbeit beschrieben, eignet sich das erweiterte BvD-Ersatzschaltbild, um das Verhalten der Resonatoren im Bereich der Resonanzfrequenz anzunähern. Aus den gemessenen Resonanzspektren der im Leitfähigkeitsmodus betriebenen Resonatoren wurden mit Hilfe nichtlinearer Regression die Ersatzschaltbildparameter ermittelt. Um die Zuverlässigkeit der Anpassung zu erhöhen, wurde der

4. Ergebnisse und Diskussion

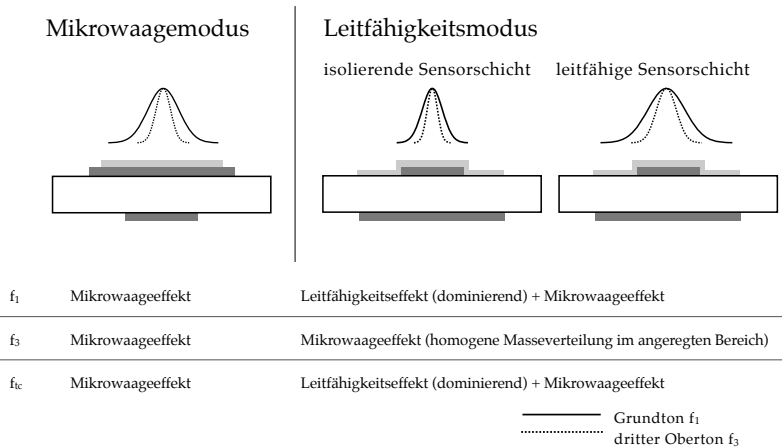


Abbildung 4.13.: Schematische Verteilung der Masseempfindlichkeit des ersten und dritten Obertons im Mikrowaagemodus und im Leitfähigkeitsmodus bei unterschiedlicher Schichtleitfähigkeit. In der Tabelle darunter sind die jeweils dominierenden Sensoreffekte dargestellt.

Volumenwiderstand und die Parallelkapazität mit Hilfe eines Impedanzspektrometers im Niederfrequenzbereich bestimmt.

Da alle Ersatzschaltbildparameter von der Elektrodenfläche abhängen (siehe Gleichungen 2.42 bis 2.44), ist bei allen Parametern eine signifikante Änderung in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks zu erwarten. Bei einer Vergrößerung der Elektrodenfläche ist bei der Parallelkapazität C_0 sowie der Kapazität des akustischen Arms C_1 mit einer Erhöhung des Parameters zu rechnen, während sich der Volumenwiderstand R_b und der Widerstand R_1 sowie die Induktivität L_1 des akustischen Arms verringern sollten.

Abbildung 4.14 zeigt die relativen Änderungen der Ersatzschaltbildparameter in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Während das Vorzeichen der erwarteten Änderung entspricht, weicht der Betrag der einzelnen Parameter stark ab. Die Änderungen fallen auf Grund des Energy-Trapplings bei den Parametern des elektrischen Arms deutlich größer aus

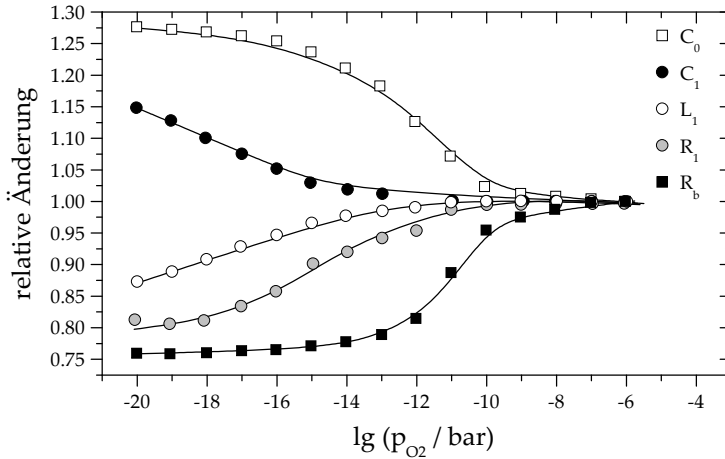


Abbildung 4.14.: Relative Änderung der Parameter des BvD-Ersatzschaltbildes eines TiO_2 -beschichteten Resonators im Leitfähigkeitsmodus in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Als Bezugspunkt wurden die Werte für den Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 10^{-6}$ bar gewählt.

als bei denen des akustischen Arms, da die Parameter des akustischen Arms die real vorhandene Schwingung des Resonators widerspiegeln. Die Änderung der effektiven Resonatorfläche A_R fällt daher kleiner aus, als die der effektiven Elektrodenfläche A_E .

Aus diesem Grund wurde das Element C_1 als Maß für die Änderung der Elektrodenfläche verwendet. Bei einer Variation des Sauerstoffpartialdrucks von 10^{-5} bar auf 10^{-20} bar kommt es zu einer Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche um 15 %.

Die Werte aus der Flächenänderung wurden zur Ermittlung des effektiven Elektrodenradius in Gleichung 4.5 genutzt und die Frequenzänderung unter Berücksichtigung realer Geometriedaten und Schichtdicken eines TiO_2 -beschichteten Resonators mittels numerischer Integration berechnet.

Abbildung 4.15 zeigt die tatsächlich gemessene Resonanzfrequenzänderung im Vergleich zu den so simulierten Daten. Bei Sauerstoffpartial-

4. Ergebnisse und Diskussion

drücken oberhalb 10^{-18} bar zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Frequenzänderungen. Erst bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken zeigen sich Abweichungen, welche bei 10^{-19} bar etwa 15 % betragen. Das beschriebene Modell kann daher zur Darstellung der beobachteten Frequenzänderungen im Leitfähigkeitsmodus verwendet werden.

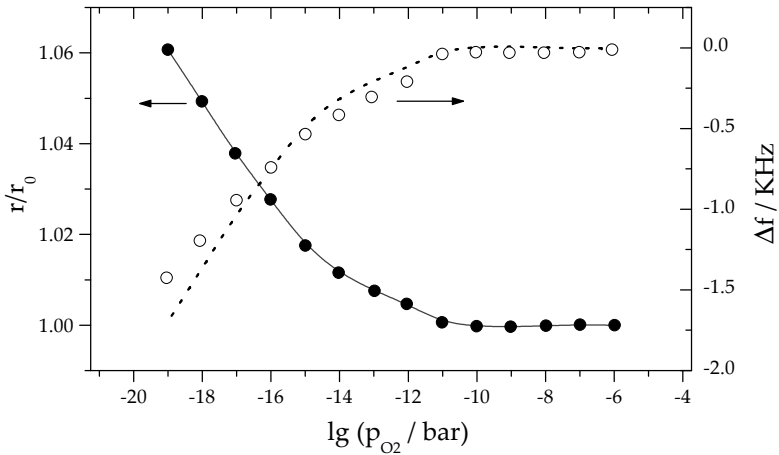


Abbildung 4.15.: Änderung der effektiven Resonatorfläche (geschlossene Symbole) und der Resonanzfrequenz (offene Symbole) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks im Vergleich mit den berechneten Daten aus dem Modell (gepunktete Linie).

Dicke der Platinelektroden

Um den Einfluss der Dicke der Platinelektroden auf die Stärke der Resonanzfrequenzänderung zu untersuchen, wurden zwei vom Aufbau identische Resonatoren mit Platinelektroden und TiO_2 -Sensorschichten versehen. Die Durchmesser der Elektroden auf der Vorder- und Rückseite der Resonatoren betrugen 5 mm bzw. 8 mm. Der Durchmesser der Sensorschicht, welche auf der Seite der kleineren Elektrode aufgebracht wurde, betrug 6 mm mit einer Schichtdicke von 500 nm. Als einzige variable Größe

wurde die Dicke der kleineren Pt-Elektrode verändert, welche bei 400 nm bzw. 800 nm lag.

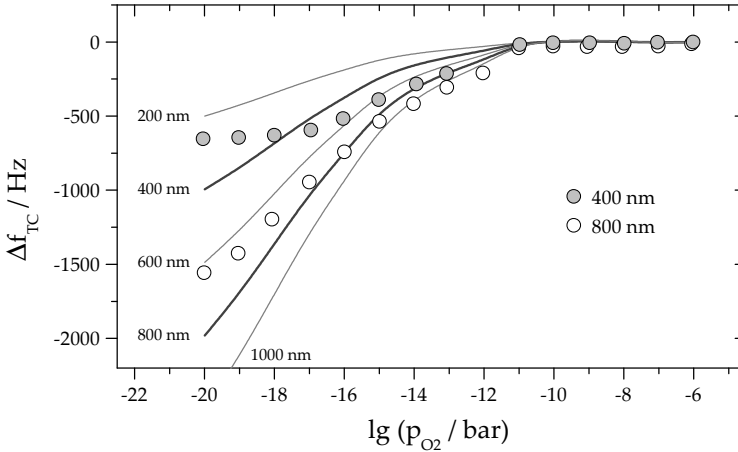


Abbildung 4.16.: Änderung der sauerstoffpartialdruckabhängigen Resonanzfrequenz bei Dicken der Pt-Elektroden von 400 nm und 800 nm (Symbole) sowie Simulation der Frequenzänderung für verschiedene Elektrodendicken (durchgezogene Linien).

Abbildung 4.16 zeigt die sauerstoffpartialdruckabhängige Resonanzfrequenzänderung der Resonatoren bei 600 °C. Dabei zeigt der Resonator mit der dickeren Elektrode auch ein etwa doppelt so großes Messsignal wie der Resonator mit dünner Elektrode. Dieses Verhalten entspricht prinzipiell den mit Hilfe des Modells ermittelten Resonanzfrequenzänderungen für unterschiedliche Elektrodendicken. Abweichungen zwischen Modell und Messwerten treten vor allem bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auf und sind auf ein Erreichen der maximalen Elektrodenfläche bereits innerhalb des vermessenen Sauerstoffpartialdruckbereichs zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.1.3).

Bei der Annahme einer gleichen Änderung der Elektrodenfläche steigt die Resonanzfrequenzänderung linear mit der Elektrodendicke an (siehe auch berechnete Frequenzänderungen in Abbildung 4.16). Zum Erreichen

4. Ergebnisse und Diskussion

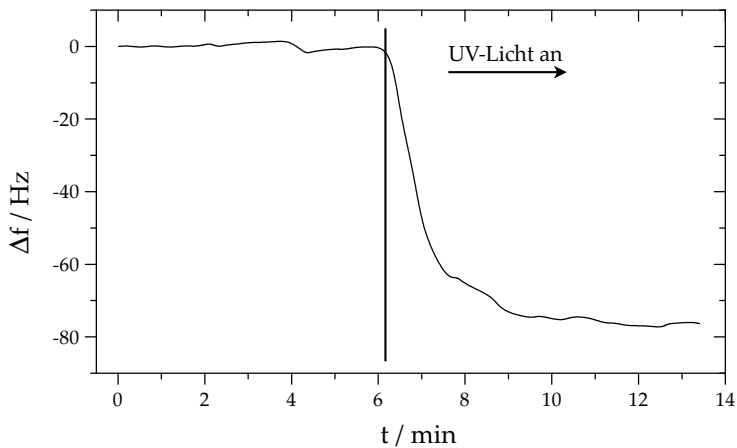


Abbildung 4.17.: Veränderung der Resonanzfrequenz eines ZnO-beschichteten Resonators im Leitfähigkeitsmodus durch UV- Einstrahlung.

einer möglichst hohen Frequenzänderung ist somit eine möglichst dicke Elektrode vorteilhaft.

Es kann davon ausgegangen werden, dass sich dieser lineare Zusammenhang bei realen Systemen nicht zu beliebigen Elektrodendicken hin fortsetzt. Begrenzendes Element ist zum einen die zunehmende Dämpfung des Resonators. Desweiteren erhöht sich bei zunehmender Dicke der Elektroden der Einfluss des Energy-Trappings, so dass die erreichbaren effektiven Elektrodenradien bei gleicher Schichtleitfähigkeit kleiner werden.

Untersuchung des Leitfähigkeitseffekts mit ZnO-Sensorschicht unter UV-Bestrahlung

Zur Überprüfung des Messeffektes und des vorgestellten Modells bei Raumtemperatur wurde ein Resonator mit einer Grundfrequenz von 5 MHz mit einer ZnO-Sensorschicht versehen. ZnO weist eine deutliche Erhöhung seiner Leitfähigkeit bei Bestrahlung mit UV-Licht auf [133].

Abb 4.17 zeigt die Änderung der Resonanzfrequenz nach Bestrahlung

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

mit UV-Licht. Es zeigt sich wie bei den TiO_2 -beschichteten Resonatoren eine deutliche Verringerung der Frequenz, welche durch eine Vergrößerung der Elektrodenfläche hervorgerufen wird. Die Änderung der Leitfähigkeit in ZnO beruht auf der Erhöhung der Ladungsträgerdichte durch den inneren photoelektrischen Effekt:



Zusätzlich kann es durch die generierten Elektronen-Loch-Paare zu einer Neutralisierung adsorbierter Sauerstoffionen an der Oberfläche durch die generierten Löcher kommen. Diese können dann von der Oberfläche desorbieren und so eine Masseabnahme verursachen [134]:



Dieser Effekt ist als Oberflächeneffekt zum einen zu gering und weist zum anderen das falsche Vorzeichen auf, um für die gemessene Frequenzänderung verantwortlich zu sein. Selbst bei einer vollständigen Reduktion der obersten Monolage von ZnO , was im Realfall kaum zu erwarten ist, würde die Änderung der Resonanzfrequenz im Bereich von lediglich 2 Hz liegen.

Da sich der Scheitelpunkt der Temperaturabhängigkeit bei etwa $30^\circ C$ [99,135] befindet und die Messungen bei etwa $25^\circ C$ durchgeführt wurden, kann auch ein Einfluss der Temperatur ausgeschlossen werden. Um die beobachtete Resonanzfrequenzänderung allein durch eine Temperaturerhöhung zu erreichen, wäre eine Temperaturänderung um etwa $40^\circ C$ notwendig.

Die Messung zeigt somit deutlich eine Verringerung der Resonanzfrequenz durch Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche.

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

4.2.1. TiO_2

Die bisher diskutierten Messungen fanden in einer H_2/H_2O -Atmosphäre statt. Ein Ziel der Arbeit ist eine Realisierung der Unterscheidung zwischen den reduzierenden Gasen CO und H_2 . Es wurden Resonanzfrequenzmessungen in gemischten CO/H_2 -Atmosphären durchgeführt. Somit können

4. Ergebnisse und Diskussion

Aussagen zur Selektivität der Sensorschichten hinsichtlich H_2 und CO getroffen werden. Die Temperatur betrug bei allen Messungen $600\text{ }^\circ\text{C}$. Als sensitive Schicht wurde zunächst TiO_2 verwendet.

Abbildung 4.18 zeigt die Abhängigkeit der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz beider Geometrien vom Sauerstoffpartialdruck in CO/CO_2 - und $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre im direkten Vergleich. Der Resonator im Leitfähigkeitsmodus weist dabei kaum Unterschiede der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit zwischen der Messung in CO und H_2 auf. Die Schichtleitfähigkeit ist somit hauptsächlich vom Sauerstoffpartialdruck und weniger von der Art des Gases abhängig.

Ein anderes Verhalten ist bei einem Resonator im Mikrowaagemodus zu verzeichnen, dessen Resonanzfrequenz hauptsächlich von den mechanischen Eigenschaften der Sensorschicht bestimmt wird. In CO/CO_2 -Atmosphären ändert sich die Resonanzfrequenz über den gesamten vermessenen Sauerstoffpartialdruckbereich von 10^{-6} bis 10^{-20} bar, während sie in der wasserstoffhaltigen Atmosphäre bei Sauerstoffpartialdrücken oberhalb von 10^{-14} bar konstant bleibt. Bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken zeigt sich eine stärkere Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck als in CO/CO_2 -Atmosphären.

Während das Messsignal im Leitfähigkeitsmodus eine sehr deutliche Frequenzänderung und damit eine gut messbare Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zeigt, liegen die Änderungen im Mikrowaagemodus nur im Bereich von 70 Hz. Die Unterschiede zwischen reinem H_2 und einem Gemisch aus CO und H_2 im Verhältnis 1:1 liegen nur im Bereich von 10 bis 20 Hertz und überschneiden sich bei etwa $p_{\text{O}_2} = 10^{-16}$ bar. Eine eindeutige Unterscheidung der Gase ist somit nur bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken möglich.

Trägt man die Meßwerte für Sauerstoffpartialdrücke unterhalb von 10^{-16} bar für beide Resonatoren gegeneinander auf, so ergibt sich der in Abbildung 4.19 dargestellte Zusammenhang. Da die Darstellung nicht mehr den gemessenen Sauerstoffpartialdruck enthält, ist es möglich, anhand der Eigenschaften beider Resonatoren Rückschlüsse auf die vorliegende Gasspezies zu ziehen.

Die Sensitivität hinsichtlich der Detektion von CO in H_2 ist jedoch gering. Ausgehend von einer Genauigkeit der Resonanzfrequenzbestim-

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

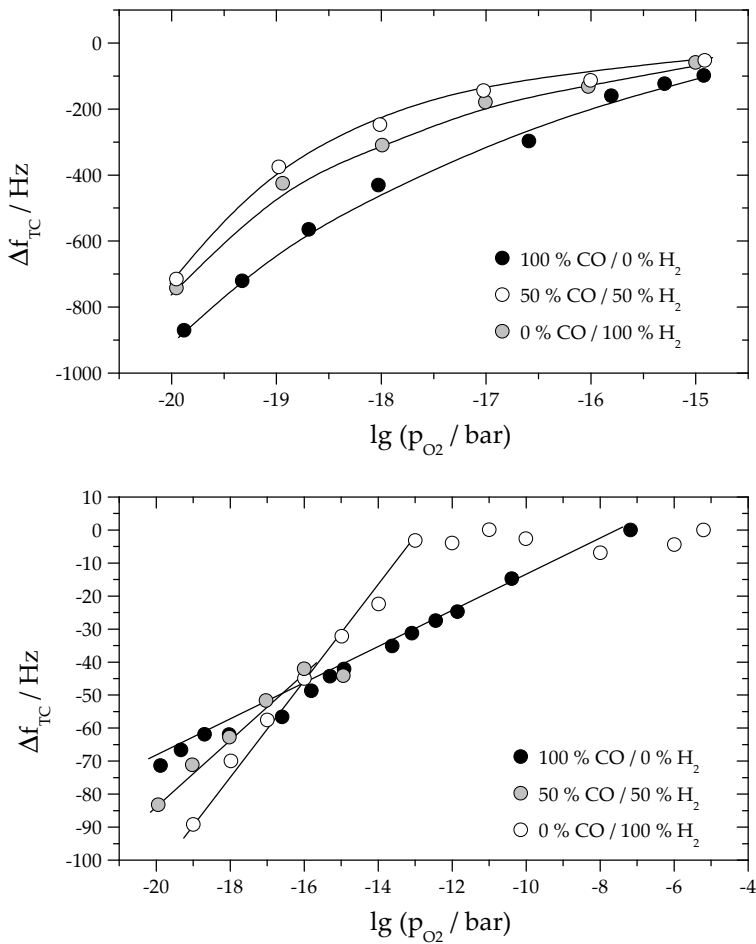


Abbildung 4.18.: Abhängigkeit der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz vom Sauerstoffpartialdruck im Leitfähigkeitsmodus (oben) und im Mikrowaagemodus (unten) in CO/CO_2 , H_2/H_2O und gemischter Atmosphäre.

4. Ergebnisse und Diskussion

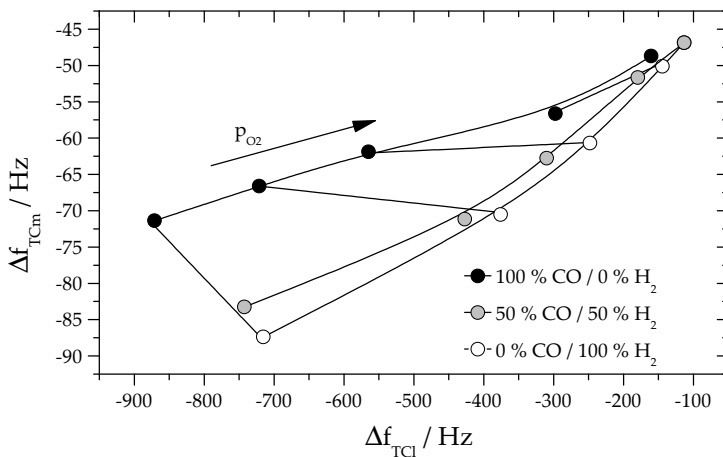


Abbildung 4.19.: Darstellung der Frequenzänderung zweier TiO₂-beschichteter Resonatoren im Mikrowaage- und Leitfähigkeitsmodus in unterschiedlichen Gasgemischen gegeneinander.

mung von 2,5 Hz und eine Frequenzverschiebung von 15 Hertz zwischen 0 % und 50 % CO ergibt sich eine Selektivität von etwa 8 %. Zu diesem Ergebnis trägt vor allem die vergleichsweise niedrige Resonanzfrequenzverschiebung der Resonatoren im Mikrowaagemodus bei. Für diesen Messmodus scheinen daher Schichtmaterialien, wie beispielsweise CeO₂ interessant, welche eine höhere Nichtstöchiometrie bei gleichen Temperaturen bzw. Sauerstoffpartialdrücken aufweisen wie TiO₂.

4.2.2. CeO₂

Als weiteres aussichtsreiches Sensorschichtmaterial wurde CeO₂ untersucht. Ebenso wie TiO₂ gilt dieses Material als geeignet für eine Nutzung in resistiven Abgassensoren [136]. Es weist eine hohe thermische und chemische Stabilität auch bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auf. Auch bei Langzeituntersuchungen in Temperaturbereichen bis zu 1100 °C treten keine Alterungserscheinungen auf [137]. Im Vergleich zu TiO_{2-x} zeigt CeO_{2-x} Änderungen seiner Leitfähigkeit bereits bei höheren Sauerstoff-

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

partialdrücken, so dass eine Erweiterung des Messbereiches erreicht werden kann.

Es wurden zwei Resonatoren im Mikrowaagemodus mit Sensorschichtdicken von 400 nm bzw. $3,5\ \mu\text{m}$ sowie ein Resonator im Leitfähigkeitsmodus mit einer Sensorschichtdicke von $1,5\ \mu\text{m}$ hergestellt. Die Durchmesser der mittels Siebdruck hergestellten und etwa $1,5\ \mu\text{m}$ dicken Elektroden betrug 5 mm bzw. 8 mm auf Vorder- bzw. Rückseite des Resonators. Die Untersuchung der Resonatoren erfolgte bei einer Temperatur von $600\ ^\circ\text{C}$. In einem Argonträgergas mit einem Gesamtstrom von $20\ \text{cm}^3/\text{min}$ befand sich ein H_2/CO -Gemisch mit einem Anteil am Gesamtgas von 0,25 %. Das Verhältnis von CO zu H_2 wurde dabei variiert (0 %, 12 %, 25 %, 50 %).

Mikrowaagemodus

Abbildung 4.20 (oben) zeigt die Abhängigkeit der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz vom CO-Gehalt in verschiedenen CO/H_2 -Gemischen im Mikrowaagemodus. Bei der dünneren Sensorschicht mit einer Dicke von 400 nm ist über den gesamten Sauerstoffpartialdruckbereich eine Änderung der Resonanzfrequenz um etwa 35 Hz zu beobachten. Eine Verringerung der Resonanzfrequenz hin zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ist zwar sichtbar, aber auf Grund der geringen Resonanzfrequenzänderung, des Rauschens der Resonanzfrequenz, welches bei dem verwendeten Resonator bei etwa 8 Hz lag, und der Überlappung der Verläufe für verschiedene CO/H_2 -Gemische ist eine Trennung verschiedener Gaskonzentrationen kaum möglich.

Bei einer Erhöhung der Schichtdicke (Abbildung 4.20 unten) auf etwa $3,5\ \mu\text{m}$ zeigt sich eine deutliche Erhöhung der Resonanzfrequenzänderung. Die um eine Größenordnung dickere Sensorschicht liefert auch ein, um etwa eine Größenordnung höheres Messsignal. Bei der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Resonanzfrequenz lassen sich hierbei drei Bereiche unterscheiden.

Oberhalb von Sauerstoffpartialdrücken von $p_{O_2} = 10^{-7}$ bar kommt es zu einer sprunghaften Veränderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz um etwa 300 Hz. Bei einer weiteren Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks bis etwa 10^{-12} bar verringert sich die Resonanzfrequenz

4. Ergebnisse und Diskussion

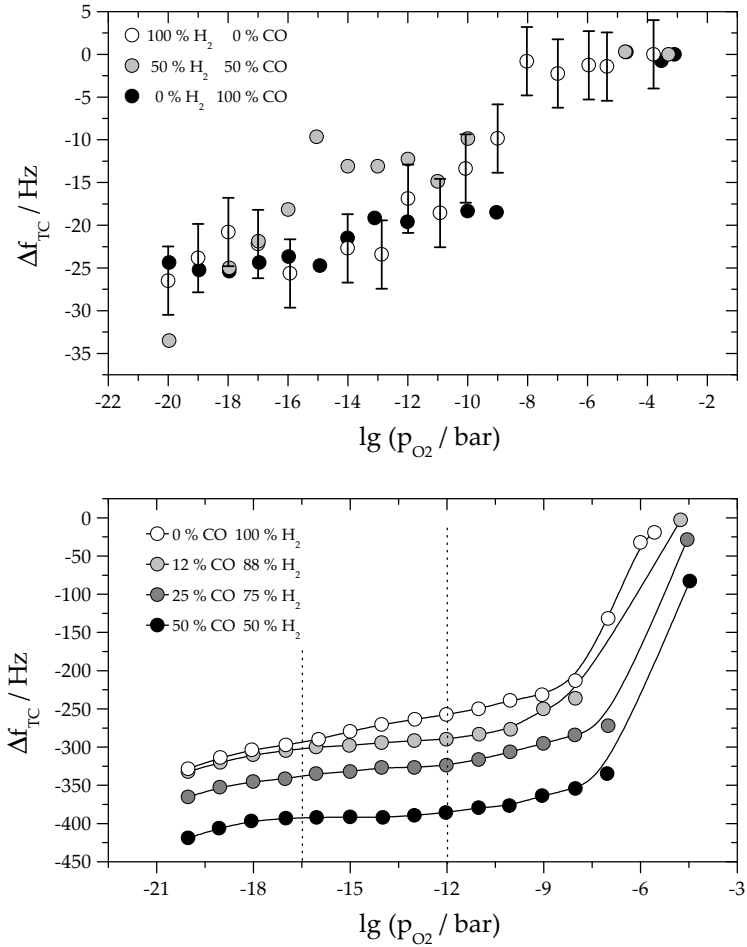


Abbildung 4.20.: Temperaturkompensierte Resonanzfrequenz CeO_2 -beschichteter Langasitresonatoren im Mikrowaagemodus in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in verschiedenen CO/H_2 -Gasgemischen. Die Resonatoren unterscheiden sich in der Dicke ihrer Sensorschicht (oben: 400 nm , unten $3,5 \text{ }\mu\text{m}$).

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

weiter und geht in ein Plateau über. Unterhalb von 10^{-16} bar kommt es zu einer weiteren Verringerung der Resonanzfrequenz. Einzig bei der Messung in reinem Wasserstoff ist eine Trennung der drei Bereiche nicht möglich, da hier die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz im gesamten Sauerstoffpartialdruckbereich stetig sinkt.

Da eine messbare Frequenzverschiebung (größer als 2 Hz) auf Grund einer Stöchiometrieänderung bei einer Temperatur von 600 °C erst unterhalb von Sauerstoffpartialdrücken 10^{-15} bar zu erwarten ist, soll zu Beginn nur dieser Sauerstoffpartialdruckbereich betrachtet werden.

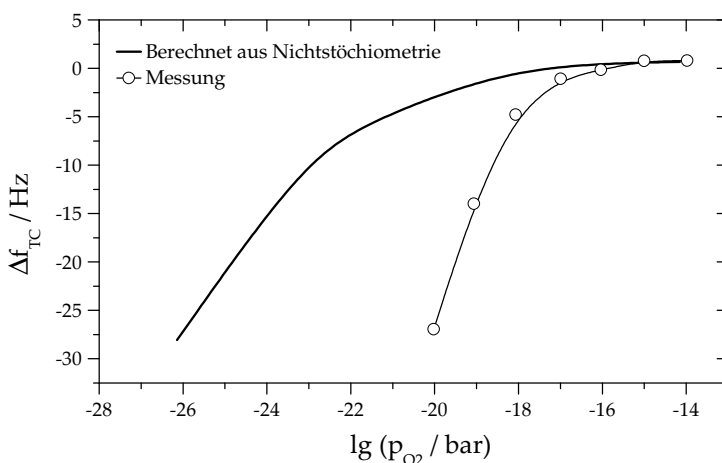


Abbildung 4.21.: Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10^{-15} bar im Vergleich zu der berechneten Resonanzfrequenzverschiebung durch eine reine Masseänderung infolge der Nichtstöchiometrie von CeO_2 .

Der Verlauf der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz, welche im Vergleich zum Sauerbrey-Verhalten ein invertiertes Vorzeichen aufweist, deutet auf einen Masseverlust bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken hin. Ein Vergleich der gemessenen Resonanzfrequenzänderung mit der erwarteten Änderung der Resonanzfrequenz durch eine reine Stöchiometrieänderung ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Dazu wurden die

4. Ergebnisse und Diskussion

von Riess et al. [138] bei CeO_2 in reduzierenden Atmosphären gemessenen Nichtstöchiometrien in eine Masseänderung einer $3,5 \mu\text{m}$ dicken Schicht umgerechnet und die Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung (2.16) sowie Gleichung 3.11 bestimmt.

Beide Kurven weisen prinzipiell den gleichen Verlauf auf. Bei den tatsächlich gemessenen Werten ist jedoch bereits bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-20} bar eine Änderung der Resonanzfrequenz zu beobachten, welche bei den berechneten Werten erst bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-26} bar zu erwarten wäre. Zwar können schon geringe Dotierungen mit Fremdatomen zu einer deutlichen Verschiebung der Nichtstöchiometrie zu höheren Sauerstoffpartialdrücken führen [34], jedoch kaum in der gemessenen Stärke.

Daher ist neben einer Masseänderung auch eine Veränderung der viskoelastischen Eigenschaften der Schicht wahrscheinlich. Wang et al. konnten zeigen, dass es durch Kristalldefekte beim Ausbau von Sauerstoff aus der Kristallstruktur von CeO_2 bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken zu einer Verringerung des Elastizitätsmoduls kommt [38].

Eine quantitative Bestimmung der elastischen Eigenschaften der Sensorschichten anhand der Resonanzspektren ist bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen kaum möglich. Zum einen ändern sich im Falle einer Nichtstöchiometrie neben den elastischen Größen auch die Masse bzw. die Schichtdicke, so dass eine Trennung beider Effekte bei den vergleichsweise geringen Änderungen nur schwer realisierbar ist. Zum anderen ist durch die starke Dämpfung der Resonanzspektren bei hohen Temperaturen die Streuung der ermittelten Ersatzschaltbildparameter so groß, dass sich auf diese Weise kaum verlässliche, quantitative Aussagen über die Veränderungen der Schichteigenschaften machen lassen.

Um dennoch eine grobe Abschätzung der Vorgänge in der Sensorschicht zu ermöglichen, wurde die Schicht wie in Kapitel 2.2.4 bereits beschrieben, als einfache Reihenschaltung einer Induktivität L_S und eines Widerstandes R_S dargestellt.

Beim Anfitzen der Resonanzspektren an das erweiterte Ersatzschaltbild wurden die BvD-Parameter für die Elemente R_1 , L_1 , C_1 sowie C_0 und R_B bei hohen Sauerstoffpartialdrücken ermittelt. Für alle anderen Spektren

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

wurden diese Werte konstant gehalten und nur noch Änderungen an den die Sensorschicht darstellenden Parametern L_S und R_S zugelassen. Die so ermittelten Ersatzschaltbildparameter wurden über alle Werte eines konstanten Sauerstoffpartialdrucks gemittelt.

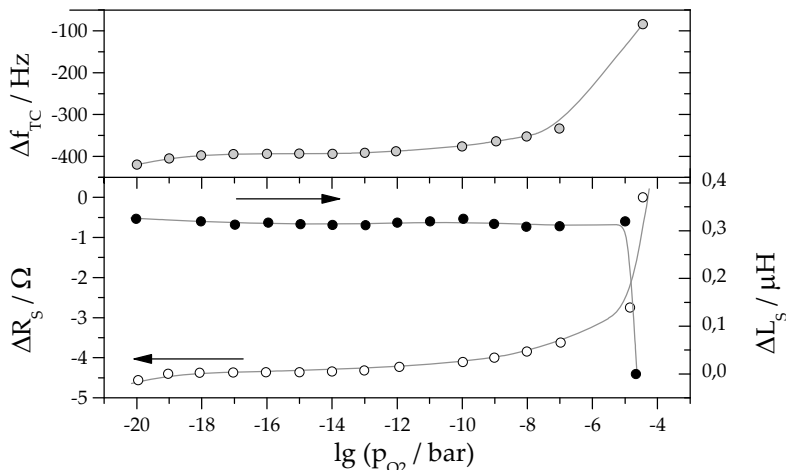


Abbildung 4.22.: Temperaturkompensierte Resonanzfrequenz sowie die Ersatzschaltbildelemente L_S und R_S als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks eines CeO_2 -beschichteten Langsitresonators im Mikrowaagemodus.

Abbildung 4.22 zeigt die Änderungen von L_S und R_S sowie der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz f_{TC} als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks. Im Bereich niedriger Sauerstoffpartialdrücke unterhalb von $p_{O_2} = 10^{-17}$ bar sinkt R_S analog zur Frequenzverschiebung leicht ab, während L_S weitgehend konstant bleibt. Dies deutet auf eine Dominanz der viskoelastischen Eigenschaften auf die Resonanzfrequenz durch eine zunehmende Defektdichte bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken hin, welche einen vorhandenen Masseffekt überlagert.

In Abbildung 4.23 ist die mittels des physikalischen Modells (Kapitel 2.2.4) berechnete Änderung der Resonanzfrequenz bei Variation des Schermoduls c_F der Sensorschicht dargestellt. Für die Sensorschicht wurde eine

4. Ergebnisse und Diskussion

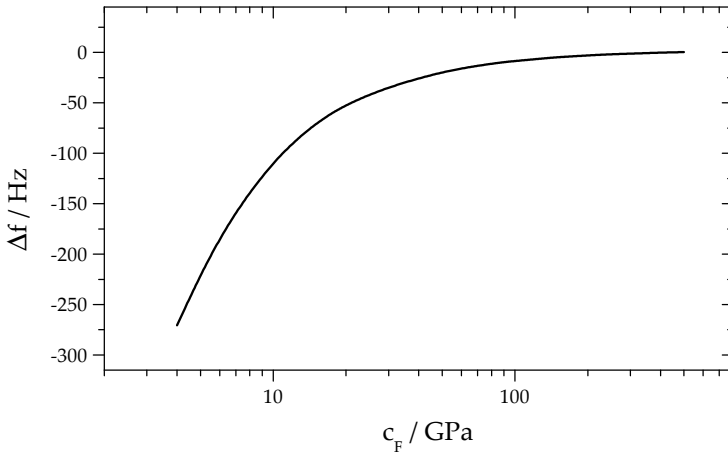


Abbildung 4.23.: Mit Hilfe des physikalischen Modells berechnete Änderung der Resonanzfrequenz eines 5MHz-Langsitresonators mit einer $3,6 \mu\text{m}$ dicken Sensorschicht bei Variation des Schermoduls c_F der Schicht.

Dicke d_F von $3,5 \mu\text{m}$ und eine Dichte ρ_F von $7,2 \text{ g/cm}^3$ angenommen. Da für die effektive Viskosität ν_F bei CeO_2 keine Materialdaten verfügbar waren, wurden hierfür alternativ die Daten von TiO_2 ($\nu_F = 0,05 \text{ Pa s}$) verwendet, welches über vergleichbare elastische Eigenschaften verfügt.

Der Schermodul c_F von CeO_2 beträgt bei Raumtemperatur 86 GPa [139]. Bei einer Temperatur von 800°C kann es durch Erniedrigung des Sauerstoffpartialdrucks auf etwa 10^{-24} bar zu Verringerungen im Elastizitätsmodul um etwa 30 % kommen, was nach Anwendung des physikalischen Modells etwa einer Änderung der Resonanzfrequenzänderung von etwa 10 Hz entspricht. Eine Variation der effektiven Viskosität um eine Größenordnung nach unten oder oben hat keinen messbaren Einfluss auf das Resonanzverhalten.

Berücksichtigt man, dass die Rechnungen mit Hilfe des physikalischen Modells auf Grund der eingeschränkten Verfügbarkeit von Referenzdaten zu den viskoelastischen Eigenschaften von CeO_2 bei hohen Temperaturen mit einer Unsicherheit behaftet sind, erscheinen auch Änderungen der

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

Resonanzfrequenz im Bereich der gemessenen 30 Hz durch Variation der elastischen Konstanten möglich. Vermutlich wird die tatsächliche Resonanzfrequenzverschiebung durch die Überlagerung einer Masseänderung und einer Änderung der elastischen Eigenschaften verursacht.

Während die Frequenzänderungen bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken (Abbildung 4.20 unten) in der Verschiebung der Sauerstoffstöchiometrie von CeO_{2-x} begründet liegen, ist für die starke, fast sprunghafte Änderung der Resonanzfrequenz sowie der beiden Ersatzschaltbildparameter L_S und R_S bei hohen Sauerstoffpartialdrücken ein Phasenübergang wahrscheinlich. So zeigt das Phasendiagramm von reduziertem CeO_{2-x} in der Nähe von $x = 0$ einen Phasenübergang von α - CeO_{2-x} zu einer Mischphase aus α - CeO_{2-x} und α' - CeO_{2-x} [34]. Beide Phasen weisen die gleiche Kristallstruktur auf, besitzen jedoch unterschiedliche Gitterkonstanten [140], so dass bei einem Auftreten der α' - CeO_{2-x} -Phase Änderungen mechanischen Eigenschaften zu erwarten sind.

Der flache Abfall von R_S im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10^{-7} bar und 10^{-12} bar könnte durch eine sich kontinuierlich veränderte Zusammensetzung der beiden Phasen verursacht werden, welche im Phasendiagramm von CeO_2 von Ricken et al. beobachtet werden konnte [33].

Für eine Dominanz des Einflusses der viskoelastischen Eigenschaften auf die Resonanzfrequenzänderung spricht neben dem Verlauf der entsprechenden Ersatzschaltbildparameter auch die Beobachtung, dass der erste und dritte Oberton teilweise unterschiedliche Vorzeichen in ihrer Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit aufweisen (siehe Abbildung 4.24), während bei einer durch Masseänderungen hervorgerufenen Frequenzänderung gleiche Vorzeichen zu erwarten sind.

Um eine Erhöhung des reinen Masseeffektes bei CeO_2 zu erreichen, bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Zum einen ist die Stärke der Nichtstöchiometrie bei gegebenem Sauerstoffpartialdruck stark von der Temperatur abhängig. Bei $800^\circ C$ liegt diese bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-20} bar bereits bei $x = 0,1$, was einer Frequenzänderung von etwa 800 Hz allein auf Grund der Masseänderung entsprechen würde. Bei noch höheren Temperaturen können sogar Nichtstöchiometrien von bis zu $x = 0,3$ erreicht werden, ohne eine Zerstörung des Materials zu bewirken [141]. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich bei höheren Temperaturen auch die

4. Ergebnisse und Diskussion

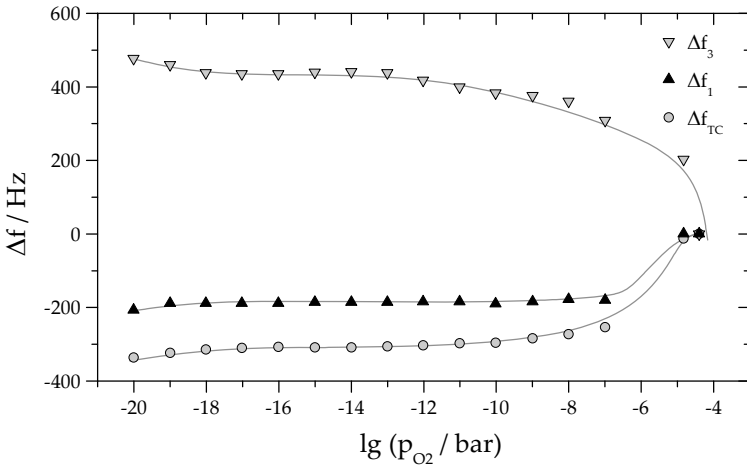


Abbildung 4.24.: Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz Δf_{TC} sowie des Grundtons Δf_1 und des dritten Obertons Δf_3 eines CeO_2 -beschichteten Langasitresonators im Mikrowaagemodus als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks.

Stabilitätsgrenze von Langasit zu höheren Sauerstoffpartialdrücken verschiebt.

Eine weitere Möglichkeit zur Verstärkung des Masseffektes besteht in einer Dotierung des Materials, welche die Defektchemie stark beeinflusst. So bewirken beispielsweise schon geringe Konzentrationen von Gadolinium eine Verschiebung des Empfindlichkeitsbereichs zu höheren Sauerstoffpartialdrücken [34].

Als offene Frage bleibt die Ursache für die Frequenzverschiebung bei Vorliegen unterschiedlicher H_2 -CO-Gemische. Es ist bekannt, dass H_2 und CO bei hohen Temperaturen ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten an der Oberfläche von CeO_2 aufweisen [142]. Mittels thermogravimetrischer Messungen konnten Fierro et al. bis zu Temperaturen von 400 °C eine deutliche Massenzunahme auf Grund eines Einbaus von Wasserstoff messen, welche jedoch bei höheren Temperaturen von der Massenabnahme durch den Ausbau von Sauerstoff überlagert wird [143]. Bei Messun-

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

gen bei 600 °C unter Verwendung temperatur-programmierter Desorption (TPD) wurde von Bernal et al. eine Wasserstoffaufnahme von bis zu 36,8 mmol H_2 pro mol CeO_2 bestimmt [144]. Dies würde bei einer CeO_2 -Schichtdicke von 3,5 μm zu einer Erhöhung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz um etwa 35 Hz führen und könnte einen Teil der tatsächlich gemessenen Frequenzänderungen erklären.

Da die gemessenen Resonanzfrequenzänderungen zwischen den einzelnen CO/H_2 -Gasgemischen jedoch bei über 100 Hz liegen, reicht die Masseänderung durch eine H_2 -Adsorption zur Erklärung des Messeffektes nicht aus. Möglich wäre auch hier eine Änderung der elastischen Eigenschaften durch den Einbau von H_2 in das Kristallgitter. Des Weiteren weist auch CO ein komplexes und noch nicht vollständig aufgeklärtes Adsorptionsverhalten auf CeO_2 -Oberflächen auf [145], dessen Einfluss nicht ausgeschlossen werden kann.

Leitfähigkeitsmodus

Die Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz des Resonators im Leitfähigkeitsmodus ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Bereits bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10^{-6} bar, und damit bei deutlich höheren Sauerstoffpartialdrücken als bei TiO_2 -beschichteten Resonatoren, zeigt sich eine starke Änderung der Resonanzfrequenz. Neben der Leitfähigkeit des Materials ist für dieses Verhalten auch die höhere Dicke der CeO_2 -Schichten im Vergleich zu den zuvor untersuchten TiO_2 verantwortlich.

Im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10^{-12} bar und 10^{-16} bar verlaufen die Kurven mit Ausnahme der Messung in Wasserstoff vergleichsweise flach, um bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10^{-16} bar wieder zu sinken.

Die gepunktete Linie in Abbildung 4.25 zeigt den mittels des Modells simulierten Frequenzverlauf. Dazu wurden die gemessenen Leitfähigkeiten von CeO_2 (Abschnitt 4.1.2) verwendet, um mit Hilfe des in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten Widerstandsnetzwerk die Änderung der effektiven Elektrodenfläche in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks zu ermitteln. Diese Daten ermöglichen eine Berechnung der Frequenzänderung

4. Ergebnisse und Diskussion

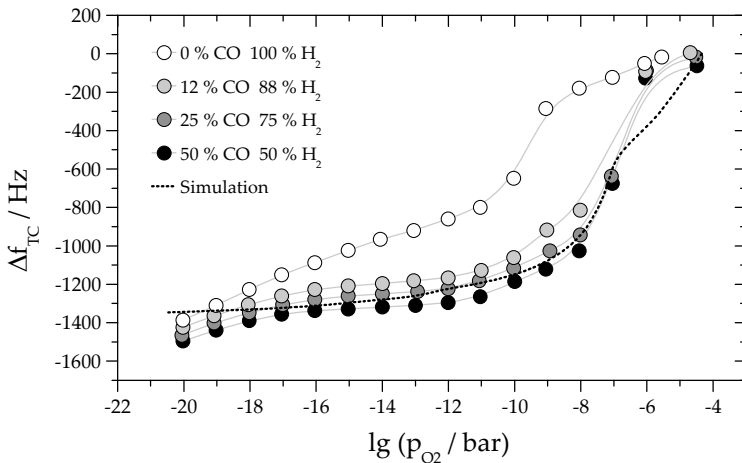


Abbildung 4.25.: Temperaturkompensierte Resonanzfrequenz CeO_2 -beschichteter Langasitresonatoren im Leitfähigkeitsmodus in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in verschiedenen CO/H_2 -Gasgemischen. Die gepunktete Linie zeigt die mit Hilfe des Modells für den Leitfähigkeitseffekt berechnete Resonanzfrequenzänderung.

anhand des Modells für den Leitfähigkeitsmodus.

Abgesehen von der Messung in Wasserstoff zeigt der simulierte Frequenzverlauf eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Erst unterhalb von Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-16} bar weichen die Kurven voneinander ab. Da sich in diesem Sauerstoffpartialdruckbereich die effektive Elektrodenfläche schon fast bis zu ihrem Maximum ausgedehnt hat, ist eine Flächenänderung als Ursache für die dort beobachtete Frequenzänderung unwahrscheinlich. Wie bei den Messungen im Mikrowaagemodus scheinen hier die Änderungen der mechanischen Eigenschaften der Sensorschicht das Verhalten zu dominieren.

Des Weiteren zeigen die Messungen in den unterschiedlichen Gasgemischen einen vom Verlauf zwar ähnlichen, aber deutlich zueinander verschobenen Frequenzverlauf. Die Abstände der einzelnen Kurven entsprechen bei CO -Anteilen oberhalb von 12 % in etwa den durch den Anteil des Mikrowaagemodus zu erwartenden Frequenzänderungen. Die Messung

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

ohne CO weicht jedoch stark von den anderen Messungen ab, wobei die Ursachen für dieses Verhalten nicht geklärt werden konnten. Um eine Drift oder ähnliche zeitliche Effekte auszuschliessen, erfolgten die Messungen in der Reihenfolge 12 % CO, 25 % CO, 50 % CO, 0 % CO und einer anschließenden Wiederholung der Messung mit 25 % CO-Anteil. Die Messpunkte der letzten Messung mit 25 % CO zeigten dabei eine Übereinstimmung mit der vorangegangenen Messung mit diesem CO-Anteil.

Sensorarray

Sowohl im Mikrowaage- als auch im Leitfähigkeitsmodus zeigt sich bei CeO_2 -beschichteten Resonatoren eine deutliche Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom Sauerstoffpartialdruck und dem eingestellten Mischungsverhältnis zwischen H_2 und CO. Verwendet man die Resonatoren jeweils einzeln, muss der Sauerstoffpartialdruck bekannt sein, um Aussagen über den CO-Anteil im Gas treffen zu können.

Da TiO_2 -beschichtete Resonatoren im Leitfähigkeitsmodus primär eine Abhängigkeit des Sensorsignals vom Sauerstoffpartialdruck zeigen, bietet sich eine simultane Verwendung mit CeO_2 -beschichteten Resonatoren an. Trägt man die temperaturkompensierten Resonanzfrequenzen zweier Resonatoren gegeneinander auf, so erhält man eine Darstellung, welche den Sauerstoffpartialdruck und die Zusammensetzung des Gasgemisches als Information liefert. Je nach Wahl der Sensorschicht bzw. des Messmodus lässt sich eine Optimierung des Sensorverhaltens für bestimmte Gaskonzentrationen durchführen. In Abbildung 4.26 ist dies am Beispiel eines TiO_2 -beschichteten Resonators dargestellt, welcher gemeinsam mit einem CeO_2 -beschichteten Resonator im Mikrowaagmodus (oben) bzw. im Leitfähigkeitsmodus (unten) betrieben wird.

Anhand der Messungen wurde eine Abschätzung der Gassensitivität des Sensorsystems vorgenommen. Der Abstand der Messpunkte bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-17} bar beträgt zwischen H_2 und einem Gemisch (50 % CO/50 % H_2) etwa 70 Hz. Die Standardabweichung bei Messungen von Resonanzfrequenzen bei 600 °C liegt im Bereich von etwa 2,5 Hz, so dass sich für den Sensor eine CO-Sensitivität von 1,8 % ergibt. Weitere Verbesserungen hinsichtlich der Sensitivität lassen sich durch

4. *Ergebnisse und Diskussion*

Verwendung mikrostrukturierter Membranen erwarten, welche im nachfolgenden Abschnitt diskutiert werden.

4.2. Untersuchung von Sensorschichten in gemischten H_2/CO -Atmosphären

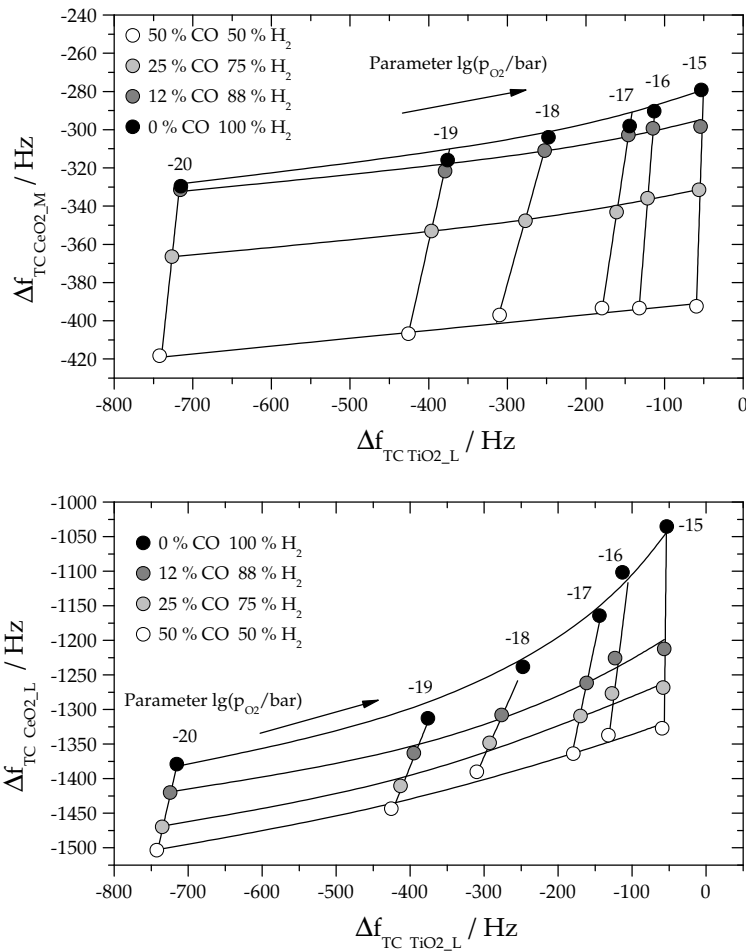


Abbildung 4.26.: Selektive Gasanalyse durch simultane Nutzung eines TiO_2 -beschichteten Resonators im Leitfähigkeitsmodus und eines CeO_2 -beschichteten Resonators im Mikrowaagemodus (oben) bzw. Leitfähigkeitsmodus (unten).

4.3. Mikrostrukturierte Sensoren

4.3.1. Charakterisierung von Membranen

Es wurden verschiedene Membranen ausgehend von 250 μm dicken Substraten hergestellt, um deren Eignung in Bezug auf Sensoranwendungen zu untersuchen. Die fertiggestellten Membranen weisen eine Dicke von 120 μm bis minimal 23 μm auf, was einer Grundfrequenz zwischen 10 und 60 MHz entspricht. Auf einem Substrat mit einem Durchmesser von 10 mm befinden sich hierbei zwei bis drei Einzelmembranen (siehe Abbildung 4.27) mit einem Durchmesser von 3 mm und Elektroden durchmessern zwischen 1,5 und 2 mm.

Neben planaren wurden auch plan- bzw. bikonvexe Membranen realisiert, da sich hierdurch das Energy-Trapping der Resonatoren verbessern lässt und sich somit höhere Resonatorgüten erreichen lassen. Die Herstellung konvexer Membranen erfordert im Vergleich zu planaren Membranen zusätzliche Prozessschritte. Ein typisches Tiefenprofil einer solchen gewölbten Membran ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Neben einem mehrstufigem Ätzverfahren mit anschließender mechanischer Glättung der entstandenen Kanten, wie es in diesem Fall verwendet wurde, existieren noch weitere Konzepte, um solche Strukturen zu realisieren.

Da sich in Langasit mittels Dotierung eine Änderung der Ätzgeschwindigkeit erreichen lässt [146], kann über ein gezieltes Dotieren eine unterschiedliche Ätztiefe an verschiedenen Stellen des Resonators erreicht werden und so mehrere Ätzschritte gespart werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Herstellung konvex geformter Fotolackoberflächen mittels Grautonlithografie [147] oder durch Lösungsmitteldämpfe [101] und einem anschließenden Trockenätzprozess, welcher die Struktur des Fotolacks auf das Substrat überträgt.

Die Membranen konnten bis zu Temperaturen von 900 °C zu Scherschwingungen angeregt werden, wobei die maximale Temperatur nicht durch die Resonatoren selbst, sondern durch die Stabilität der Dünnschichtelektroden begrenzt wird. Die Membranen mit einer Grundfrequenz von 60 MHz weisen bei Temperaturen von 900 °C einen Q-Faktor von etwa 170 auf [148] (Abbildung 4.29). Die Massensensitivität einer solchen Membran

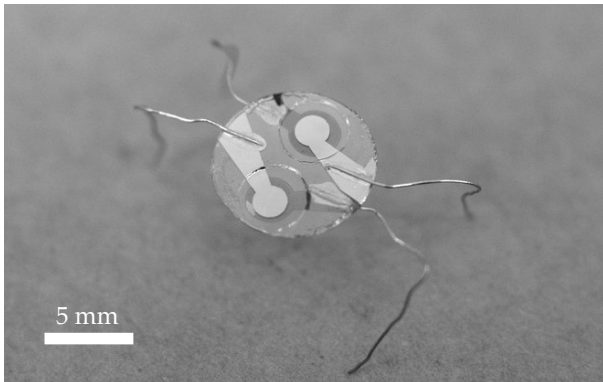


Abbildung 4.27.: Mittels nasschemischem Ätzen hergestelltes Sensorelement mit zwei Langsitmembranen. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über robuste Platindrähte, welche eine einfache Handhabung der dünnen Membranen ermöglichen.

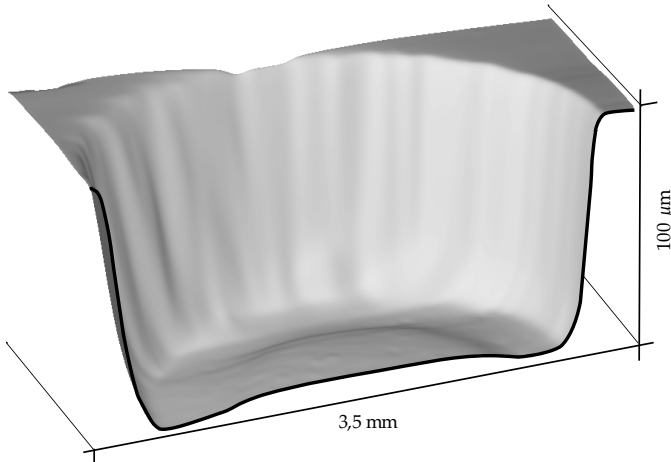


Abbildung 4.28.: Tiefenprofil einer in mehreren Ätzschritten hergestellte gewölbten Membran.

4. Ergebnisse und Diskussion

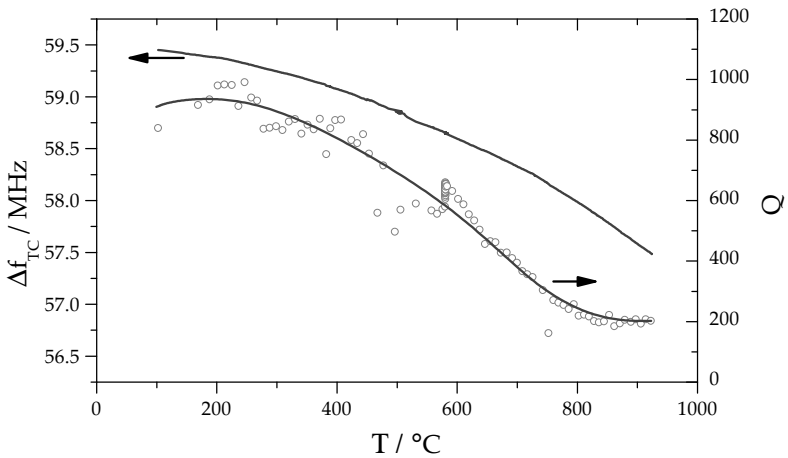


Abbildung 4.29.: Resonanzfrequenz und Q-Faktor einer 23 μm dicken Langasitmembran in Abhängigkeit der Temperatur.

liegt mit etwa $4,27 \text{ cm}^2 \text{ Hz/ng}$ um etwa zwei Größenordnungen höher als bei konventionellen 5 MHz Membranen.

Höhere Q-Faktoren lassen sich mit den konvex geformten Resonatoren erreichen, bei denen Q-Faktoren von 1000 bei 600 $^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden können (Abbildung 4.30), was in etwa einer Verdopplung im Vergleich zu planaren Membranen entspricht [149].

Neben einer Verbesserung der Resonatorgüte wird durch die konvexe Oberfläche auch die Bildung von Nebenmoden unterdrückt. Abbildung 4.31 zeigt den Betrag der Impedanz einer planen (links) und eines plankonvexen (rechts) Membran bei Raumtemperatur im Vergleich. Bei dem Spektrum der planen Membran sind signifikante Störungen im Verlauf zu erkennen, welche die Unsicherheit bei der Bestimmung der Resonanzfrequenz deutlich erhöhen können.

Ein Vergleich der Q-Faktoren verschiedener Resonatoren mit unterschiedlicher Resonanzfrequenz und Oberflächenform ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

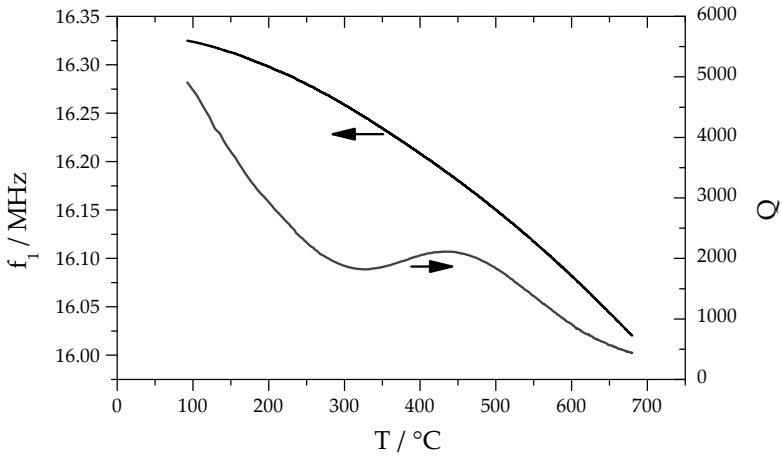


Abbildung 4.30.: Resonanzfrequenz und Q-Faktor einer gewölbten Langasitmembran in Abhängigkeit der Temperatur.

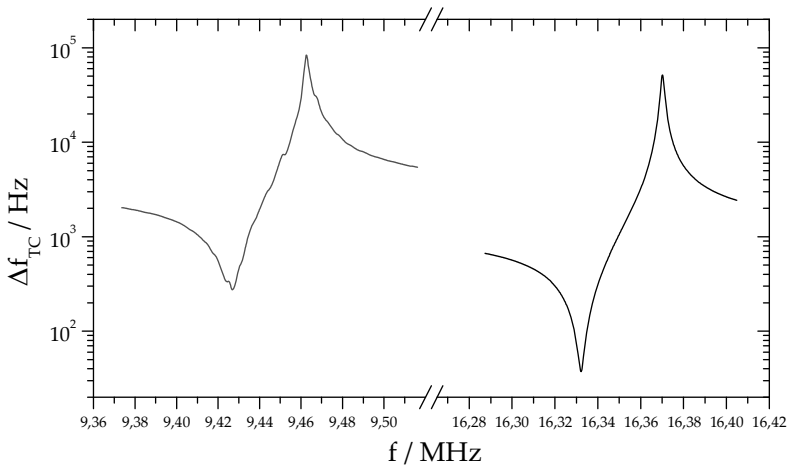


Abbildung 4.31.: Impedanzspektrum einer planaren (links) und einer gewölbten (rechts) Membran.

4. Ergebnisse und Diskussion

Temperatur	Q-Faktor				Resonanzfrequenz Form
	5 MHz	10 MHz	16.3 MHz	60 MHz	
	konvex	plan	bi-konvex	plan	
100 °C	8 500	550	4 700	800	
600 °C	8 50	450	700	470	
800 °C	250	180	(Elektroden beschädigt)	200	

Tabelle 4.1.: Vergleich der Gütefaktoren von Langsitresonatoren unterschiedlicher Oberflächenform und Resonanzfrequenz bei hohen Temperature.

4.3.2. Mikrostrukturierte Gassensoren

Für die Untersuchung der Sensoreigenschaften beschichteter Membranen wurden Sensorelemente mit jeweils zwei Resonatoren auf einem Langasitsubstrat von 10 mm Durchmesser hergestellt und mit unterschiedlichen Sensorfilmen für den Mikrowaage- und Leitfähigkeitsmodus beschichtet. Der prinzipielle Aufbau der Resonatoren ist in Abbildung 4.32 dargestellt.

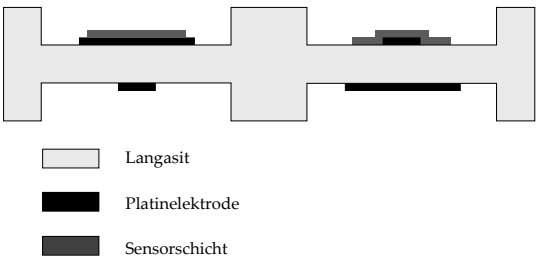


Abbildung 4.32.: Schematischer Querschnitt der verwendeten Membranen zur Bestimmung der Gassensoreigenschaften.

TiO₂-beschichtete Membranen

Abbildung 4.33 zeigt die Abhängigkeit der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz einer TiO₂-beschichteten Membran im Leitfähigkeitsmodus. Im Vergleich zu einem konventionellen Resonator ist neben einer starken Erhöhung des Betrags der Resonanzfrequenzänderung auch ein deut-

licher Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks zu verzeichnen, ab dem die Änderung der Resonanzfrequenz eintritt. Die Ursache für die Verschiebung ist in dem veränderten Verhältnis zwischen Resonatordicke und Schichtdicke zu suchen, so dass die Leitfähigkeit des TiO_2 durch die im Vergleich zu den vorangegangenen Messungen hohe Schichtdicke ($1,5 \mu\text{m}$ statt 200 nm) und geringere Resonatordicke bereits bei höheren Sauerstoffpartialdrücken über die des Langasit dominiert. Dieser Aspekt wurde bereits in Abschnitt 4.1.3 diskutiert.

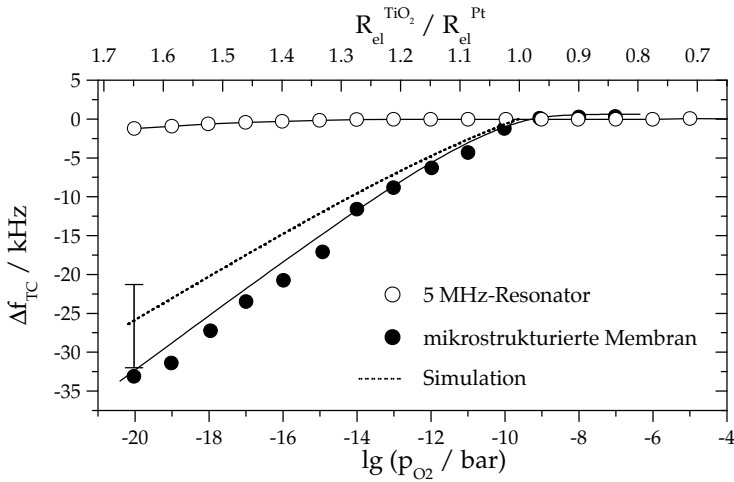


Abbildung 4.33.: Temperaturkompensierte Resonanzfrequenzänderung einer TiO_2 beschichteten Membran im Leitfähigkeitsmodus in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

Für den hohen Betrag der Frequenzänderung um etwa 30 kHz ist neben der erhöhten Masseempfindlichkeit die relative Änderung der angeregten Elektrodenfläche verantwortlich. Durch die Durchmesser der kleinen Elektrode und der Sensorschicht von $1,5 \text{ mm}$ bzw. $2,5 \text{ mm}$ ändert sich die effektive Elektrodenfläche beim Übergang zwischen isolierender und leitfähiger Elektrodenfläche etwa um den Faktor 2,8 oder bezogen auf den Platinelektrodenradius um den Faktor 1,66. Wendet man das Modell für den Leitfähigkeitseffekt auf den Resonator an, ergibt sich eine Frequenzänderung

4. Ergebnisse und Diskussion

von 26 kHz. Unter Berücksichtigung der Toleranzen des Elektrodendurchmessers von etwa 0,1 mm, welche bei der Herstellung der Elektroden auftreten können, liefern die berechneten Werte eine gute Übereinstimmung mit den tatsächlich gemessenen Frequenzänderungen.

CeO₂-beschichtete Membranen

Auch eine mit CeO₂ beschichtete Membran im Mikrowaagemodus, welche in unterschiedlichen H₂-CO-Mischungen untersucht wurde, zeigte eine deutliche Erhöhung des Messsignals im Vergleich zu konventionellen Resonatoren. Die Frequenzänderung zwischen einem CO-Anteil von 0 auf 50 % beträgt etwa 600 Hz, während bei nicht mikrostrukturierten Resonatoren eine Frequenzänderung von nur 100 Hz zu verzeichnen war.

Auffällig ist, dass die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Resonanzfrequenz ein anderes Vorzeichen aufweist, als dies bei konventionellen Resonatoren mit einer Grundfrequenz von 5 MHz zu beobachten ist. Im dritten Oberton, welcher in etwa dem Frequenzbereich der Membranen entspricht, zeigten die Resonatoren mit niedriger Grundfrequenz jedoch das gleiche Vorzeichen wie die Membranen, so dass die Ergebnisse dennoch konsistent mit den vorangegangenen Messungen sind. Die Ursache für dieses Verhalten konnte bislang nicht geklärt werden, liegt aber vermutlich in den elastischen Eigenschaften der Sensorschicht begründet. Wie bereits beschrieben, kann ein signifikanter Einfluss einer Masseänderung durch eine Stöchiometrieänderung in diesem Sauerstoffpartialdruckbereich ausgeschlossen werden. Das Vorzeichen der Frequenzverschiebung zwischen den einzelnen CO-Konzentrationen ist jedoch unverändert im Vergleich zu den Messungen mit 5-MHz-Resonatoren.

SnO₂-beschichtete Membranen

Als weitere Sensorschicht wurde SnO₂ untersucht. SnO₂ gehört im Bereich der auf Oberflächenleitfähigkeit basierenden Gassensoren zu den meistuntersuchten Schichtmaterialien [150]. Es weist eine hohe Sensitivität bezüglich zahlreicher brennbarer und reduzierender Gase auf. Mit Hilfe von Dotierungen kann eine gewisse Selektivität erreicht werden [151]. Im Bereich hoher Temperaturen oberhalb von 500 °C wird SnO₂ vergleichsweise we-

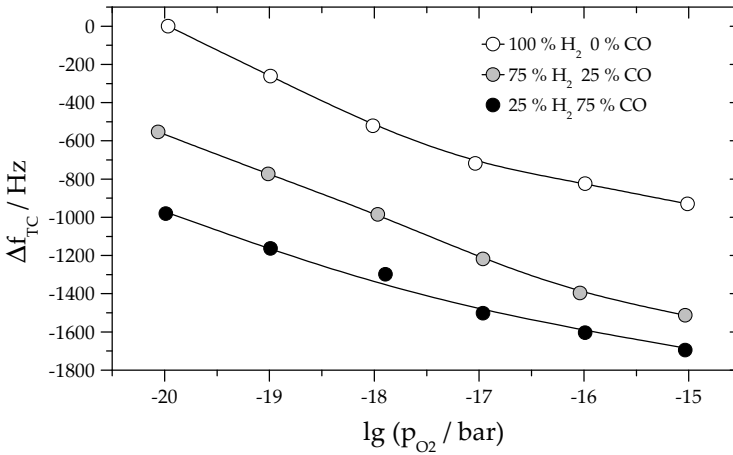


Abbildung 4.34.: Temperaturkompensierte Resonanzfrequenzänderung einer CeO₂-beschichteten Membran im Mikrowaagemodus in verschiedenen Gasgemischen.

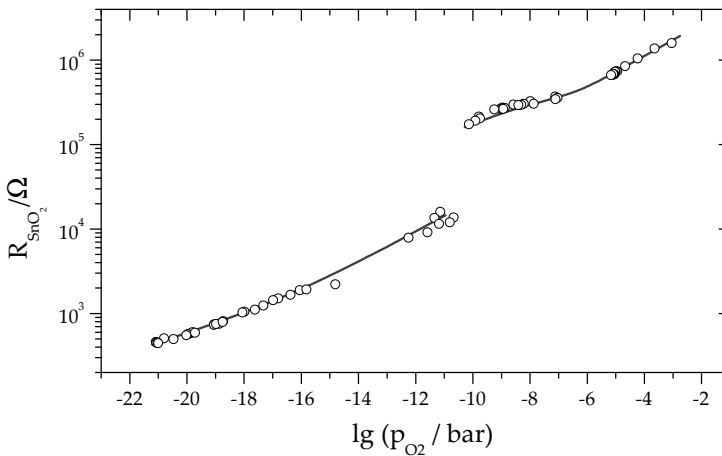


Abbildung 4.35.: Widerstand einer SnO₂-Sensorschicht auf einem Al₂O₃-Substrat in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes.

4. Ergebnisse und Diskussion

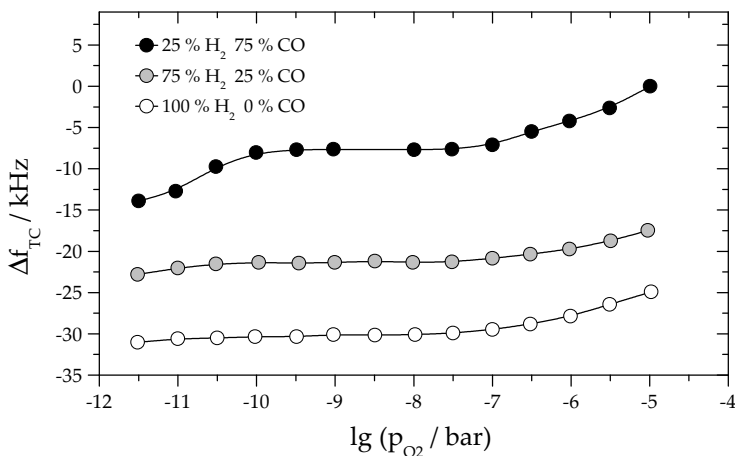


Abbildung 4.36.: Temperaturkompensierte Resonanzfrequenzänderung einer SnO₂-beschichteten Membran im Leitfähigkeitsmodus in verschiedenen Gasgemischen.

nig eingesetzt. Der Grund dafür liegt in der verminderten thermodynamischen Stabilität bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken [137]. So zeigen sich bei Leitfähigkeitsmessungen mit SnO₂-Sensorfilmen bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10⁻¹⁰ bar deutliche Sprünge in der Leitfähigkeit des Materials (Abbildung 4.35), bei denen sich die Leitfähigkeit innerhalb weniger Minuten um mehr als eine Größenordnung verändert.

Auf Grund der Reversibilität dieser sprunghaften Veränderung ist eine Phasenumwandlung, welche ähnlich wie im Fall von CeO₂ ab einer bestimmten Nichtstöchiometrie eintritt, am wahrscheinlichsten. In der Literatur finden sich zu diesem Verhalten nur wenige, widersprüchliche Angaben. Neben einer Mischphase aus SnO-SnO₂ [152] wird ebenso die Bildung von Sn₂O₃ [152, 153] oder Sn₂O₂ [154] als Ursache für die Veränderungen genannt.

Oberhalb von 10⁻¹⁰ bar ist SnO₂ stabil und kann daher für Messungen bei höheren Sauerstoffpartialdrücken eingesetzt werden, bei denen beispielsweise TiO₂ noch kein Sensorsignal zeigt.

Die Dicke der Sensorschicht betrug 400 nm bei einem Durchmesser von 3 mm. Die Elektroden Durchmesser lagen wie bei den Messungen mit TiO_2 und CeO_2 bei 3 bzw. 1,5 mm. Abbildung 4.36 zeigt die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz einer mit SnO_2 beschichteten Membran mit einer Grundfrequenz von 12,2 MHz im Leitfähigkeitsmodus. Es zeigt sich eine deutliche Unterscheidbarkeit der unterschiedlichen H_2 - CO -Gasmischungen.

4.3.3. Bewertung der Verwendung mikrostrukturierter Membranen als Gassensoren

Die durchgeführten Messungen mit mikrostrukturierten Membranen ermöglichen bei allen verwendeten Sensorschichten eine signifikante Erhöhung des Messsignals um mehr als eine Größenordnung. Dies lässt jedoch nicht direkt auf eine entsprechende Erhöhung der Sensitivität der Sensoren schliessen, da auch das Rauschen ansteigt. Die Ursache dafür ist vor allem die verringerte Güte der dünnen Resonatoren. Besonders der dritte Oberton weist im Vergleich zu konventionellen Resonatoren weniger stark ausgeprägte Resonanzpeaks auf und sorgt somit für eine größere Streuung der Messwerte.

Neben der Abflachung der Resonanzkurve zeigt sich auch eine deutliche Abweichung des Realteiles der Admittanz von einer idealen Lorentzfunktion, so dass auch die Datenauswertung erschwert wird. Die Frequenzen liegen bei Membranen für den dritten Oberton wesentlich höher als bei konventionellen Resonatoren, so dass die elektrische Kalibrierung des Systems ungenauer wird. Da der dritte Oberton für die Temperaturkompensation benötigt wird, geht sein Rauschen direkt in das temperaturkompensierte Messsignal ein.

4.4. Messsystem

Die durchgeführten Messungen wurden mit Hilfe eines kommerziellen Netzwerkanalysators in einer Laborumgebung durchgeführt. Für eine Untersuchung des Messprinzips sind diese Geräte auf Grund ihrer Genauigkeit und Flexibilität geeignet. Die Anschaffungskosten und die Größe von Laborsystemen verhindern aber einen Einsatz in kommerziellen Sensorsystemen.

Im Rahmen eines öffentlich geförderten Verbundprojektes wurde daher ein Funktionsmuster eines integrierten Messsystems auf Basis des vorgestellten Sensorprinzips aufgebaut. Ein Überblick über die verwendeten Systemkomponenten ist in Abbildung 4.37 schematisch dargestellt. Das System besteht aus mit Sensorschichten und Elektroden beschichteten Resonatoren, einem Aluminiumoxidprobenhalter und einer Messelektronik zur Messwertaufnahme und Steuerung [80].

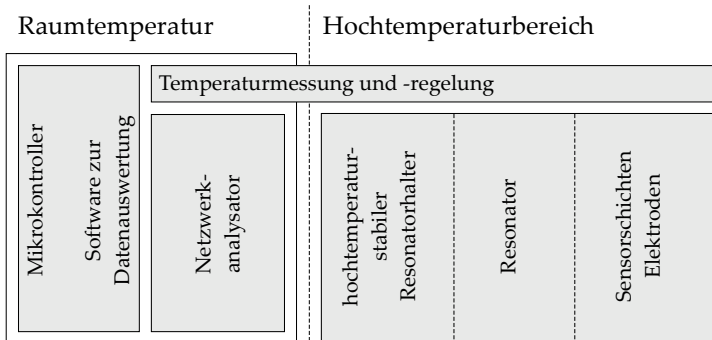


Abbildung 4.37.: Schematischer Überblick über die Komponenten des Sensorsystems.

Die beschichteten Resonatoren werden in einem hochtemperaturstabilem Aluminiumoxidprobenhalter (siehe Abbildung 4.38) eingebettet. Die Kontaktierung der Resonatoren erfolgt mit dünnen Platinbahnen, welche mittels Siebdruck auf den Halter aufgebracht werden. Die mit Elektro-

den und Sensorschichten versehenen Resonatoren werden dabei auf die noch feuchte Platinpaste gelegt und durch Sintern bei etwa 1200 °C fest mit dem Halter verbunden, so dass eine robuste und leicht handhabbare Einheit entsteht. Auf Grund der hohen Sintertemperatur ist ein Einsatz von mittels Laserablation hergestellten Elektroden nicht möglich, da diese nur eine eingeschränkte Stabilität aufweisen. Aus diesem Grund erfolgt die Herstellung der Elektroden mittels Siebdruck. Die Halterelemente wurden dahingehend gestaltet, dass sich ein kompakter Sensorstack mit mehreren Resonatoren aufbauen lässt.

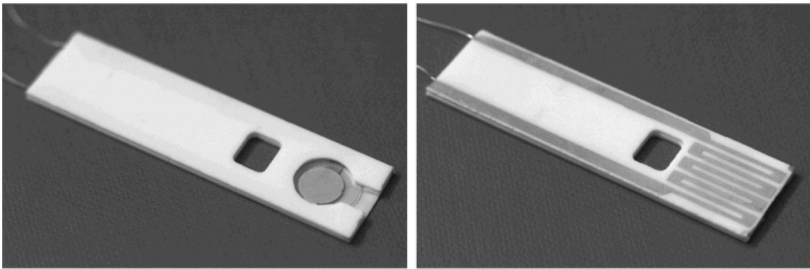


Abbildung 4.38.: Hochtemperaturstabile Sensorelemente bestehend aus einem Aluminiumoxidhalter mit Heizstruktur sowie dem eingebetteten Resonator.

Da die Sensoren trotz der angewandten Temperaturkompensation eine relativ konstante Betriebstemperatur von beispielsweise 600 °C benötigen, sind auf der Außenseite der Resonatorhalter Platinheizbahnen aufgebracht, die eine externe Beheizung des Sensors ermöglichen. Heizt man den Sensor auf Temperaturen etwas über der Prozesstemperatur, so lassen sich auch Ablagerungen, beispielsweise von Rußpartikeln, auf der Oberfläche minimieren. Als weiterer Vorteil der externen Heizung besteht so auch die Möglichkeit den Sensor trotz niedriger Umgebungstemperaturen zu betreiben. Die benötigte Heizleistung, um einen Halter mit zwei Resonatoren bei Raumtemperatur auf eine Temperatur von 700 °C zu heizen, beträgt etwa 30 Watt. Temperaturen von bis zu 800 °C konnten realisiert

4. *Ergebnisse und Diskussion*

werden.

Für die Messwertaufnahme wurde an der Universität Magdeburg ein kompakter Netzwerkanalysator mit vorgeschaltetem Multiplexer zur Messung mehrerer Resonatoren entwickelt [155], welcher im Rahmen dieser Arbeit auf seine Eignung bezüglich der Vermessung von stark gedämpften Hochtemperaturresonatoren untersucht wurde. Die Entwicklung des Systems erfolgte vor allem in Hinblick auf einen einfachen und kostengünstigen Aufbau. Das grundlegende Funktionsprinzip des Netzwerkanalysators beruht dabei auf der Bestimmung der Phasenverschiebung und des Amplitudenverhältnisses einer Referenzspannung und der Messspannung durch den Resonator. Eine detailliertere Beschreibung der Funktionsweise des kompakten Netzwerkanalysators findet sich in [155–157].

4.5. Rußsensor

Neben der Hochtemperaturgassensorik existiert eine große Anzahl weiterer Sensorapplikationen, welche erst durch den Einsatz hochtemperaturstabiler Piezoelektrika möglich werden. Exemplarisch soll kurz die Verwendung von Langasitresonatoren als Rußsensor diskutiert werden.

Auf Grund der verschärften Abgasnormen, welche der Rußemission von Kraftfahrzeugen enge Grenzen vorgeben, erlangen Systeme zur In-Situ-Messung von nicht flüchtigen Aerosolen zunehmende Bedeutung. Bisherige Methoden, wie optische Verfahren auf der Basis von Lichtstreuung und Absorption, sind durch ihre Kosten und Größe eher für stationäre Messsysteme geeignet. Zudem kann die abgelagerte Masse nur indirekt aus den Messdaten ermittelt werden.

In diesem Fall bietet sich die Verwendung einer resonanten Mikrowaage an, da mit ihr direkt auf die abgelagerte Masse des Rußes auf der Sensoroberfläche geschlossen werden kann [158]. Beim Einsatz einer Quarzmikrowaage ergibt sich das Problem einer akkumulativen Messung. Die Rußschicht wird mit der Zeit immer dicker, so dass eine Messwertaufnahme ab einer bestimmten Dicke nicht mehr möglich ist und ein Austausch des Resonators nötig wird. Langzeitmessungen sind mit solch einem System daher nicht zu realisieren.

Bei einer Verwendung von Langasit als Resonatormaterial ist es möglich den Resonator auf eine Temperatur von 600 °C aufzuheizen und die abgelagerte Rußschicht durch Oxidation zu entfernen. Dieser Reinigungsschritt, welcher nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, kann automatisiert in bestimmten Zeitintervallen mit Hilfe der im Abschnitt 4.4 vorgestellten Resonatorhalterungen erfolgen.

Die typische Einsatztemperatur von Rußsensoren, welche in den Abgasstrom integriert werden, liegt bei etwa 200-250 °C, so dass eine externe Beheizung des Sensors nur in der Aufwärmphase des Motors notwendig ist.

Bei Messungen unterhalb von 400 °C ist die Dämpfung der Langasitresonatoren noch vergleichsweise klein (siehe auch Abbildung 2.12), so dass für die Messwertaufnahme nicht auf einen Netzwerkanalysator zurückgegriffen werden muss, sondern eine kostengünstige Oszillatorschaltung

4. Ergebnisse und Diskussion

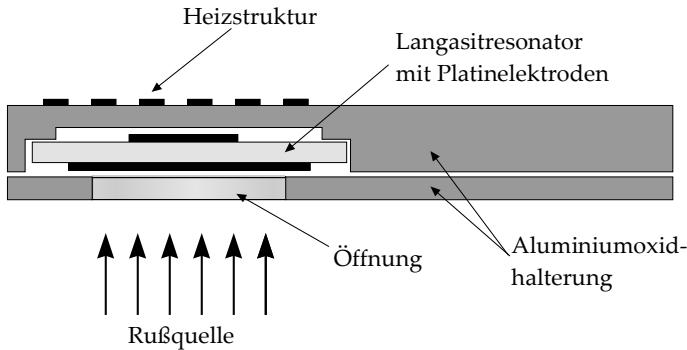


Abbildung 4.39.: Schematischer Aufbau eines auf einer hochtemperaturstabilen Mikrowaage basierenden Rußsensors mit Heizelektroden für eine thermische Oxidation des Rußes zur Reinigung des Sensors.

verwendet werden kann. Die Verwendung von Dual-Mode-Oszillatoren [159] kann dabei auch eine Bestimmung des ersten und dritten Obertons des Resonators ermöglichen.

Zur Überprüfung des Sensorkonzeptes wurde ein modifizierter Sensorkopf aufgebaut, welcher von der Rückseite eine Beheizung ermöglicht (Abbildung 4.39). Auf der Vorderseite liegt die Elektrodenfläche zum Teil frei, so dass sich an dieser Stelle Ruß ablagern kann. Um Effekte durch Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche auszuschliessen bedeckt die vordere Platinelektrode bis auf einen Rand von 1 mm die gesamte Resonatorfläche, während die Elektrode auf der Rückseite nur einen Durchmesser von 4 mm aufweist.

Abbildung 4.40 zeigt den Verlauf der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz bei der zweimaligen Exposition des Sensors für jeweils 10 Sekunden in eine rußende Flamme. Es ist bei beiden Expositionen ein deutlicher Anstieg der Resonanzfrequenz erkennbar. Da es durch die angewendete Temperaturkompensation zu einem Umkehren des Vorzeichens der Frequenzänderung kommt, entspricht dies einer Zunahme der Masse auf dem Resonator.

Für eine angenommene Dichte von Ruß von $1,1 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich

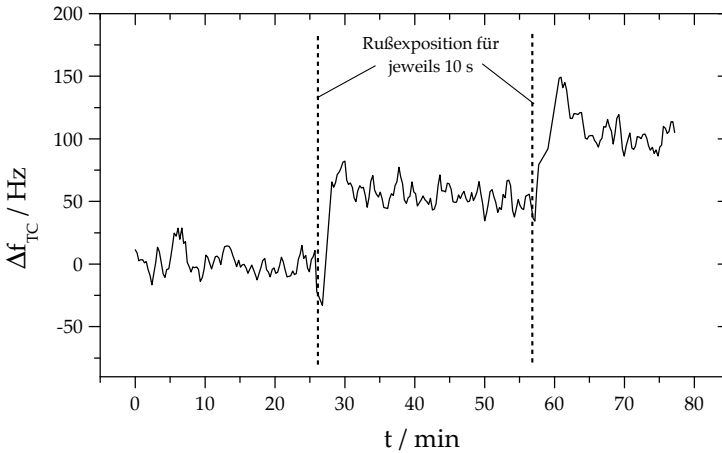


Abbildung 4.40.: Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz eines Langasitresonators bei 250 °C bei einer zweimaligen Exposition (jeweils 10 s) des Sensors in eine rußende Flamme.

für die gemessene Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz von 100 Hz eine Schichtdicke von etwa 60 nm. Aufgrund der eher losen Verbindung der Rußpartikel aneinander und an der Resonatoroberfläche kann eher von einer größeren Schichtdicke ausgegangen werden. Für eine detaillierte Bestimmung des Verhaltens von Ruß auf einer resonanten Mikrowaage sind somit weitere Untersuchungen notwendig, da hier zahlreiche Parameter, wie Partikelgröße, Partikelform und Haftung eine Rolle spielen [160,161].

Das vergleichsweise starke Rauschen der Messdaten liegt in der Temperaturkompensation begründet. Da die Messwertaufnahme mit einem Netzwerkanalysator erfolgte und dadurch die Aufnahme des ersten und dritten Obertons sequenziell erfolgte, führten die vergleichsweise großen Temperaturfluktuationen durch die Flamme zu einem erhöhten Rauschen. Die Messungen zeigen jedoch das Potenzial eines Langasitresonators zur Bestimmung von Rußablagerungen.

4. *Ergebnisse und Diskussion*

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiges Sensorkonzeptes zur selektiven Detektion reduzierender Gase im Hochtemperaturbereich untersucht. Um eine im Vergleich zu herkömmlichen Metalloxidgassensoren höhere Selektivität zu ermöglichen, werden die Vorteile resonanter und resistiver Sensoren kombiniert.

Grundlage der Sensorelemente bildet eine hochtemperaturstabile Mikrowaage aus Langasit, welche grundsätzlich bis nahe an den Schmelzpunkt des Materials von 1470 °C betrieben werden kann. Das Sensorkonzept ermöglicht die Bestimmung elektrischer und mechanischer Eigenschaften von Metalloxidschichten, wie CeO_2 , TiO_2 oder SnO_2 . Die Nutzung unterschiedlicher Elektrodengeometrien für verschiedene Messmodi ermöglicht hierbei eine Trennung der verschiedenen Schichteigenschaften.

Im Leitfähigkeitsmodus befindet sich die Sensorschicht auf der kleineren Elektrode und überlappt diese. Dies führt bei einer Variation der Sensorschichtleitfähigkeit durch den Einfluss eines Gases zu einer Veränderung der effektiven Elektrodenfläche des Resonators, da die Sensorschicht bei hoher Leitfähigkeit als Elektrode wirkt. Bei einer Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche kommt es in Folge der inhomogenen Masseverteilung und der Veränderung der Masseempfindlichkeitsverteilung auf dem Resonator zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz. Es wurde ein physikalisches Modell des Messeffektes erstellt, welches eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den tatsächlich gemessenen Resonanzfrequenzänderungen zeigt.

Anhand dieses Modells sowie eines vereinfachten Ersatzschaltbildes zur Simulation der Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche kann der Einfluss verschiedener Designparameter des Resonators auf die Sensoreigenschaften untersucht werden. Über das Verhältnis der Flächen zwischen kleiner Elektrode und Sensorschicht sowie der Dicke der Sensorschicht kann der Leitfähigkeitsbereich eingestellt werden, in dem eine Re-

5. Zusammenfassung und Ausblick

sonanzfrequenzänderung stattfindet. So führt eine Erhöhung der Sensorschichtdicke zu einer Verschiebung des Messbereiches hin zu niedrigeren Leitfähigkeiten, während eine Vergrößerung des Flächenverhältnisses zwischen Sensorschicht und Elektrode zu einer Vergrößerung des Messbereiches führt.

Im sogenannten Mikrowaagemodus befindet sich die Sensorschicht auf der größeren Elektrode und ist auch kleiner als diese. So können sich nur Änderungen der mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise Masse oder Steifigkeit der Sensorschicht, auf das Resonanzverhalten auswirken.

Es wurden die Sensoreigenschaften TiO_2 -, CeO_2 - und SnO_2 -beschichteter Resonatoren bei 600 °C in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, CO/CO_2 sowie gemischten Atmosphären untersucht. TiO_2 -beschichtete Resonatoren im Leitfähigkeitsmodus zeigen vor allem eine Abhängigkeit ihrer Resonanzfrequenzverschiebung vom Sauerstoffpartialdruck. Im Mikrowaagemodus zeigen sich zwar auch Unterschiede zwischen verschiedenen H_2/CO -Gemischen. Diese sind jedoch zu gering um eine Trennung der verschiedenen Gasgemische zu ermöglichen. CeO_2 -beschichtete Resonatoren hingegen zeigen sowohl im Leitfähigkeitsmodus als auch im Mikrowaagemodus eine deutliche Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom CO-Gehalt in wasserstoffhaltigen Atmosphären. Durch die simultane Verwendung verschiedener Sensorschichten, wie CeO_2 und TiO_2 , lässt sich eine selektive Bestimmung verschiedener H_2/CO -Gemische sowie des Sauerstoffpartialdrucks erreichen. Anhand des Rauschverhaltens der Resonatoren lässt sich eine Genauigkeit der Sensoren von etwa 1,8 % CO in H_2 erwarten.

Eine Erhöhung der Massempfindlichkeit von Volumenscherschwingern lässt sich durch eine Verringerung der Resonatordicke erreichen. Es wurde ein geeigneter Prozess zur nasschemischen Strukturierung von Langasit mittels Phosphorsäure erarbeitet und mikrostrukturierte Langasitmembranen mit Grundfrequenzen bis zu 60 MHz hergestellt. Die hergestellten Membranen können bis zu Temperaturen von mindestens 900 °C betrieben werden. Konkav geformte Resonatoroberflächen zeigen höhere Q-Faktoren und weniger Nebenmoden als Resonatoren mit planer Oberfläche.

Mit Sensorschichten versehene mikrostrukturierte Langasitmembra-

nen weisen eine signifikant höhere Resonanzfrequenzänderung auf als konventionelle Resonatoren unter vergleichbaren Bedingungen. Die Resonatoren im Mikrowaagemodus zeigen eine Verschiebung der Resonanzfrequenz, welche in etwa dem entspricht, was durch die erhöhte Massenempfindlichkeit in Folge der Miniaturisierung zu erwarten wäre. Im Leitfähigkeitsmodus wirken sich zudem noch Veränderungen der Geometrie des Elektrodenlayouts aus, so dass sich hier Frequenzverschiebungen von bis zu 30 kHz erreichen lassen. Dies entspricht einer Erhöhung der Resonanzfrequenzänderung im Vergleich zu konventionellen, nicht mikrostrukturierten Langasitresonatoren um mehr als eine Größenordnung.

Um weitere Einsatzmöglichkeiten hochtemperaturstabiler Resonatoren aufzuzeigen, wurde die prinzipielle Eignung von Langasitresonatoren zur Rußdetektion gezeigt. Der aufgebaute Sensor zeigt hierbei eine deutliche Änderung der Resonanzfrequenz bei Ablagerung einer Rußschicht auf dem Resonator. Auf Grund der Hochtemperaturstabilität von Langasit lässt sich eine Reinigung der Sensoroberfläche durch Ausheizen des Sensorkopfes erreichen, was mit herkömmlichen Materialien für resonante Mikrowaagen, wie beispielsweise Quarz, nicht möglich ist.

Für die Zukunft sind noch weitere Einsatzbereiche denkbar, wie beispielsweise als Temperatursensor oder als Schichtdickenmesser in Beschichtungsanlagen, bei denen auf Grund hoher Prozesstemperaturen herkömmliche Quarzresonatoren nicht mehr eingesetzt werden können.

5. Zusammenfassung und Ausblick

A. Kröger-Vink-Notation

Die Kröger-Vink-Notation ist eine weit verbreitete Möglichkeit zur Beschreibung von Kristalldefekten und ermöglicht eine übersichtliche Darstellung von Defektmechanismen. Der Typ der Fehlordnung wird durch einen Großbuchstaben klassifiziert, welcher mittels zwei Indizes näher bestimmt wird. Möglich sind hierbei:

- V - Leerstelle (vacancy)
- Symbol des jeweiligen Ions (z. B. Ti, Ca, Sn usw.)

Der obere Index gibt die Ladung der jeweiligen Fehlstelle gegenüber dem Gitter an:

- x - neutral gegenüber Gitter
- $'$ - negativ gegenüber Gitter
- \bullet - positiv gegenüber Gitter

Der untere Index beschreibt die Lokalisation im Gitter, wobei das Symbol des Atoms angegeben wird, an dessen Gitterplatz sich der Defekt befindet. Sitzt der Defekt auf einem Zwischengitterplatz, so schreibt man stattdessen ein kleines i (interstitial). Defektelektronen kennzeichnet man mit h^\bullet und Überschusselektronen mit e' . Die Beschreibung der Defekte geschieht immer relativ zum Kristall. Für eine zweifach negativ geladene Sauerstoffleerstelle schreibt man somit V_O'' .

Defektkonzentrationen werden mit Hilfe einer eckigen Klammer gekennzeichnet, wobei für die Konzentration der Defekt- bzw. Überschuss-elektronen vereinfacht p bzw. n verwendet wird.

A. Kröger-Vink-Notation

B. Schichtherstellung mittels Siebdruck

Während sich für die grundlegenden Laboruntersuchungen auf Grund der vergleichsweise einfachen Abscheidungsparameter eine Schichtherstellung mittels Laserablation anbietet, ist dieses Verfahren für eine industrielle Herstellung kaum geeignet. Es können jeweils nur kleine Schichtflächen abgeschieden werden und die Beschichtungsdauer ist mit etwa einer Stunde pro Resonator (mit Elektroden und Sensorschichten) sehr lang. Daher bietet sich für eine kommerzielle Nutzung der Sensoren eine Schichtherstellung mittels Siebdruck an. Hier können große Stückzahlen an Resonatoren gleichzeitig hergestellt werden.

Des Weiteren weisen Siebdruckschichten eine poröse, offene Oberflächenstruktur auf, was eine hohe aktive Oberfläche und kurze Diffusionswege auch bei dicken Schichten bewirkt und somit das Ansprechverhalten der Resonatoren positiv beeinflusst.

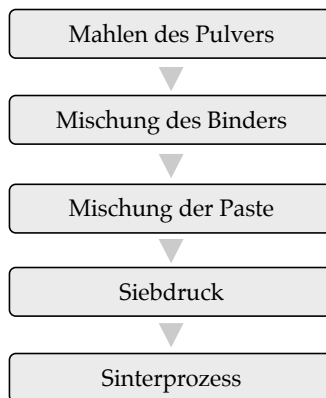


Abbildung B.1.: Schematischer Ablauf des Siebdruckprozesses.

B. Schichtherstellung mittels Siebdruck

Der prinzipielle Ablauf des Siebdruckprozesses ist in Abbildung B.1 dargestellt. Im ersten Schritt wird dabei das Ausgangsmaterial auf eine geeignete Korngröße gemahlen. Diese bestimmt das spätere Sinterverhalten und die Porosität der gesinterten Sensorschicht. Generell sind kleinere Körner zu bevorzugen, da sich durch den verbesserten Kontakt der einzelnen Körner mit ihren Nachbarn eine bessere Haftung und niedrigere Sintertemperaturen erzielen lassen.

Die Mischung der Siebdruckpaste erfolgt aus dem gemahlenen Keramikpulver sowie einem Binder aus einem Lösungsmittel, meist Terpeneol, und Ethylzellulose zur Einstellung der Pastenviskosität. Die Viskosität hat dabei entscheidenden Einfluss auf die Druckqualität, während über das Verhältnis aus Binder und Pulver die Schichtdicke des Materials in gewissen Grenzen eingestellt werden kann (Abbildung B.2).

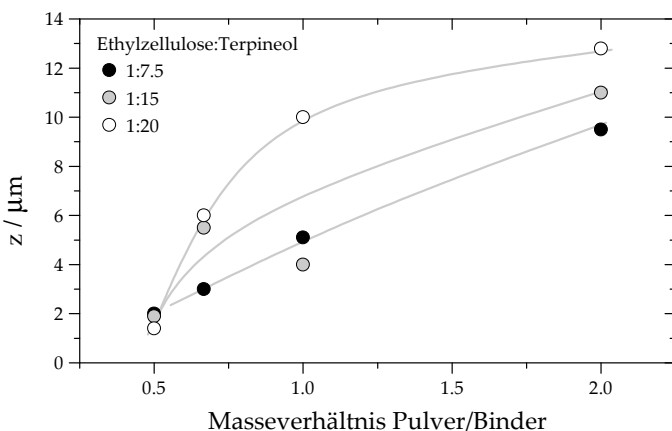


Abbildung B.2.: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zusammensetzung des Binders bei CeO_2 -Dickschichten.

Für den Druck wurden Edelstahlsiebe (365 Maschen/Zoll, 25 μm Drahtdicke, 15 μm Filmdicke) der Firma Koenen verwendet. Die gedruckten Schichten werden anschließend bei einer Temperatur von etwa 300 °C getempert, um die organischen Bestandteile aus dem Material zu ver-

dampfen. Danach erfolgt das eigentliche Ausbacken der Schicht, in dem die einzelnen Körner aneinander sintern und sich mit dem Langasitsubstrat verbinden. Die erforderliche Temperatur ist dabei abhängig von der Korngröße und vom verwendeten Material. Für CeO_2 sind Temperaturen von mindestens $1350\text{ }^\circ\text{C}$ notwendig.

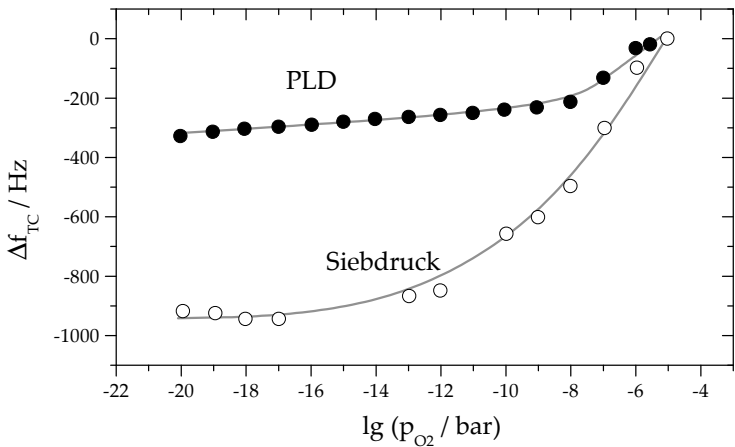


Abbildung B.3.: Vergleich der Änderung der Resonanzfrequenz CeO_2 -beschichteter Resonators im Mikrowaagmodus mit PLD- und Siebdrucksensor-schichten.

Messungen mit CeO_2 -Resonatoren (Abbildung B.3) im Mikrowaagmodus zeigten ein Verhalten, welches prinzipiell dem von PLD-Schichten entspricht, jedoch entsprechend der höheren Dicke eine wesentlich höhere Frequenzänderung ermöglichen. Nähere Untersuchungen bezüglich des Ansprechverhaltens und der Langzeitstabilität sind notwendig.

B. Schichtherstellung mittels Siebdruck

Literaturverzeichnis

- [1] L. Pettersson, R. Westerholm, *State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs*, International Journal of Hydrogen Energy **26** (3) (2001) 243–264.
- [2] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*, Journal of Power Sources **165** (2) (2007) 739–756.
- [3] A. Hashimoto, T. Hibino, M. Sano, *Solid oxide fuel cells that enable the detection of CO in reformed gases*, Sensors & Actuators: B. Chemical **86** (1) (2002) 12–19.
- [4] C. Holt, A. Azad, S. Swartz, R. Rao, P. Dutta, *Carbon monoxide sensor for PEM fuel cell systems*, Sensors & Actuators: B. Chemical **87** (3) (2002) 414–420.
- [5] N. Taguchi, *Gas Detecting Device*, US Patent 3,695,848 (1972).
- [6] H. Meixner, U. Lampe, *Metal oxide sensors*, Sensors & Actuators: B. Chemical **33** (1) (1996) 198–202.
- [7] P. T. Moseley, *Materials selection for semiconductor gas sensors*, Sensors & Actuators: B. Chemical **6** (1992) 149–156.
- [8] C. Wang, S. Akbar, M. Madou, *Ceramic Based Resistive Sensors*, Journal of Electroceramics **2** (4) (1998) 273–282.
- [9] G. Sberveglieri, *Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors*, Sensors & Actuators: B. Chemical **23** (2) (1995) 103–109.
- [10] S. Morrison, *Selectivity in semiconductor gas sensors*, Sensors & Actuators **12** (1987) 425–440.
- [11] N. Barsan, U. Weimar, *Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors*, Journal of Electroceramics **7** (3) (2001) 143–167.
- [12] S. R. Morrison, *Mechanism of semiconductor gas sensor operation*, Sensors & Actuators **11** (3) (1987) 283–287.

- [13] D. Williams, *Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors*, Sensors & Actuators: B. Chemical **57** (1) (1999) 1–16.
- [14] P. T. Moseley, *Solid state gas sensors*, Measurement Science and technology **8** (3) (1997) 223–238.
- [15] K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski, *Conductance, work function and catalytic activity of SnO₂-based gas sensors*, Sensors & Actuators: B. Chemical **3** (3) (1991) 205–214.
- [16] A. Tomchenko, G. Harmer, B. Marquis, J. Allen, *Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases*, Sensors & Actuators: B. Chemical **93** (1-3) (2003) 126–134.
- [17] T. Simon, N. Barsan, M. Bauer, U. Weimar, *Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance*, Sensors & Actuators: B. Chemical **73** (1) (2001) 1–26.
- [18] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J. W. Gardner, W. Göpel, *Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors*, Sensors & Actuators: B. Chemical **43** (1-3) (1997) 45–51.
- [19] P. Dutta, R. Rao, S. Swartz, C. Holt, *Sensing of carbon monoxide gas in reducing environments*, Sensors & Actuators: B. Chemical **84** (2-3) (2002) 189–193.
- [20] P. Knauth, H. Tuller, *Solute segregation, electrical properties and defect thermodynamics of nanocrystalline TiO₂ and CeO₂*, Solid State Ionics **136** (2000) 1215–1224.
- [21] U. Balachandran, N. Eror, *Electrical conductivity in non-stoichiometric titanium dioxide at elevated temperatures*, Journal of Materials Science **23** (8) (1988) 2676–2682.
- [22] F. Millot, C. Picard, *Oxygen self-diffusion in non-stoichiometric rutile TiO_{2-x} at high temperature*, Solid State Ionics **28** (1988) 1344–1348.
- [23] K. Hoshino, N. L. Peterson, C. L. Wiley, *Diffusion and point defects in TiO_{2-x}*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **46** (12) (1985) 1397–1411.
- [24] H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe, M. Fleischer, *Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides*, Sensors & Actuators: B. Che-

- mical **23** (2) (1995) 119–125.
- [25] W. Menesklou, H. J. Schreiner, K. H. Härdtl, E. Ivers-Tiffée, *High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO₃*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **59** (2-3) (1999) 184–189.
 - [26] T. Schneider, S. Wagner, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, *Kinetics of Oxygen Exchange in Sr(Ti_{0.65}Fe_{0.35})O₃*, in: *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Band 756, 2003.
 - [27] R. Moos, *A brief overview on automotive exhaust gas sensors based on electroceramics*, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2** (5) (2005) 401–413.
 - [28] U. Lampe, J. Gerblinger, H. Meixner, *Carbon-monoxide sensors based on thin films of BaSnO₃*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **25** (1) (1995) 657–660.
 - [29] P. Kofstad, A. Z. Hed, *Defect Structure Model for Nonstoichiometric CeO₂*, *Journal of the American Ceramic Society* **50** (12) (1967) 681–682.
 - [30] R. Blumenthal, R. Sharma, *Electronic conductivity in nonstoichiometric cerium dioxide*, *Journal of Solid State Chemistry* **13** (4) (1975) 360–364.
 - [31] R. Panlener, *A Thermodynamic Study of Nonstoichiometric Cerium Dioxide*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **36** (11) (1975) 1213–1222.
 - [32] O. T. Sorensen, *Thermodynamic studies of the phase relationships of nonstoichiometric cerium oxides at higher temperatures*, *Journal of Solid State Chemistry* **18** (3).
 - [33] M. Ricken, J. Nölting, I. Riess, *Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO_{2-x})*, *Journal of Solid State Chemistry* **54** (1).
 - [34] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*, *Solid State Ionics* **129** (1-4) (2000) 63–94.
 - [35] D. Lee, J. Jeon, M. Kim, W. Choi, H. Yoo, *Oxygen nonstoichiometry (δ) of TiO_{2- δ}* -revisited, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (1) (2005) 185–193.
 - [36] P. Kofstad, *Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile*

- (TiO₂), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **23** (1962) 1579–1586.
- [37] J. F. Marucco, J. Gautron, P. Lemasson, *Thermogravimetric and Electrical Study of Nonstoichiometric Titanium-Dioxide TiO_{2-x} Between 800 and 1100 °C*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **42** (5) (1981) 363–367.
- [38] Y. Wang, K. Duncan, E. D. Wachsman, F. Ebrahimi, *The effect of oxygen vacancy concentration on the elastic modulus of fluorite-structured oxides*, *Solid State Ionics* **178** (2007) 53–58.
- [39] W. Minnear, R. Bradt, *Elastic Properties of Polycrystalline TiO_{2-x}*, *Journal of the American Ceramic Society* **60** (9-10) (1977) 458–459.
- [40] K. Kirby, A. Chu, K. Fuller, *Detection of low level carbon monoxide in hydrogen-rich gas streams*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **95** (1) (2003) 224–231.
- [41] R. Mukundan, E. Brosha, F. Garzon, *A low temperature sensor for the detection of carbon monoxide in hydrogen*, *Solid State Ionics* **175** (1-4) (2004) 497–501.
- [42] W. G. Planje, G. J. M. Janssen, M. P. de Heer, *A two-electrode sensor cell for CO detection in a H₂-rich gas*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **99** (2) (2004) 544–555.
- [43] H. Wohltjen, *Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic-wave device vapor sensors*, *Sensors & Actuators* **5** (4) (1984) 307–325.
- [44] E. Benes, M. Groschl, W. Burger, M. Schmid, *Sensors based on piezoelectric resonators*, *Sensors & Actuators: A. Physical* **48** (1) (1995) 1–21.
- [45] R. White, F. Voltmer, *Direct Piezoelectric Coupling To Surface Elastic Waves*, *Applied Physics Letters* **7** (12) (1965) 314–&.
- [46] H. Wohltjen, R. Dessy, *Surface Acoustic-Wave Probe for Chemical-Analysis - Introduction and Instrument Description*, *Analytical Chemistry* **51** (9) (1979) 1458–1464.
- [47] H. Wohltjen, R. Dessy, *Surface acoustic-wave probes for chemical-analysis - gas-chromatography detector*, *Analytical Chemistry* **51** (9) (1979) 1465–1470.

- [48] D. Ballantine, S. Rose, J. Grate, H. Wohltjen, *Correlation of surface acoustic-wave device coating responses with solubility properties and chemical-structure using pattern-recognition*, *Analytical Chemistry* **58** (14) (1986) 3058–3066.
- [49] G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, *Zeitschrift für Physik A* **155** (2) (1959) 206–222.
- [50] K. Bodenhöfer, A. Hierlemann, G. Noetzel, U. Weimar, W. Göpel, *Performances of Mass-Sensitive Devices for Gas Sensing: Thickness Shear Mode and Surface Acoustic Wave Transducers*, *Analytical Chemistry* **68** (13) (1996) 2210–2218.
- [51] C. Lu, O. Lewis, *Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load*, *Journal of Applied Physics* **43** (1972) 4385–4390.
- [52] H. Pulker, E. Benes, D. Hammer, E. Sollner, *Progress in Monitoring Thin-Film Thickness With Quartz-Crystal Resonators*, *Thin Solid Films* **32** (1) (1976) 27–33.
- [53] J. G. Miller, D. I. Bolef, *Sensitivity Enhancement by the Use of Acoustic Resonators in cw Ultrasonic Spectroscopy*, *Journal of Applied Physics* **39** (1968) 4589–4593.
- [54] E. Benes, *Improved quartz crystal microbalance technique*, *Journal of Applied Physics* **56** (1984) 608.
- [55] A. Wajid, *Improving the accuracy of a quartz crystal microbalance with automatic determination of acoustic impedance ratio*, *Review of Scientific Instruments* **62** (1991) 2026–2033.
- [56] D. A. Buttry, M. D. Ward, *Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, *Chemical Reviews* **92** (6) (1992) 1355–1379.
- [57] P. J. Cumpson, M. P. Seah, *The quartz crystal microbalance; radial/polar dependence of mass sensitivity both on and off the electrodes*, *Measurement Science and Technology* **1** (7) (1990) 544–555.
- [58] R. Oltra, I. O. Efimov, *Local sensitivity of an electrochemical quartz crystal microbalance: Spatial localization of the low frequency mode*, *Review of Scientific Instruments* **66** (2) (1995) 1136–1141.

- [59] B. Martin, H. Hager, *Velocity profile on quartz crystals oscillating in liquids*, Journal of Applied Physics **65** (1989) 2630.
- [60] A. C. Hillier, M. D. Ward, *Scanning electrochemical mass sensitivity mapping of the quartz crystal microbalance in liquid media*, Analytical Chemistry **64** (21) (1992) 2539–2554.
- [61] H. Sekimoto, *Analysis of trapped energy resonators with circular electrodes*, IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics **31** (6) (1984) 664–669.
- [62] H. F. Tiersten, R. Smythe, *An analysis of contoured crystal resonators operating in overtones of coupled thickness shear and thickness twist*, Journal of the Acoustical Society of America **65** (6) (1979) 1455–1460.
- [63] R. Lucklum, C. Behling, R. Cernosek, S. J. Martin, *Determination of complex shear modulus with thickness shear mode resonators*, Journal of Physics D-Applied Physics **30** (3) (1997) 346–356.
- [64] H. Fritze, O. Schneider, H. Seh, H. Tuller, G. Borchardt, *High temperature bulk acoustic wave properties of langasite*, Physical Chemistry Chemical Physics **5** (2003) 5207–5214.
- [65] H. Fritze, *Electromechanical properties and defect chemistry of high-temperature piezoelectric materials*, Habilitationsschrift, TU Clausthal (2008).
- [66] T. Ikeda, *Fundamentals of piezoelectricity*, Oxford University Press Oxford, 1990.
- [67] H. L. Bandey, S. J. Martin, R. W. Cernosek, A. R. Hillman, *Modeling the responses of thickness-shear mode resonators under various loading conditions*, Analytical Chemistry **71** (11) (1999) 2205–2214.
- [68] S. J. Martin, G. C. Frye, *Polymer film characterization using quartz resonators*, Proceedings IEEE 1991 Ultrasonics Symposium, 1991.
- [69] R. Lucklum, P. Hauptmann, *Determination of polymer shear modulus with quartz crystal resonators*, Faraday Discussions **107** (1997) 123–140.
- [70] H. Bandey, M. Gonsalves, A. Hillman, A. Glidle, S. Bruckenstein, *Dynamic quartz crystal impedance measurements of polyvinylferrocene film deposition*, Journal of Electroanalytical Chemistry **410** (2) (1996) 219–227.

- [71] A. Holloway, A. Nabok, M. Thompson, A. Ray, T. Wilkop, *Impedance analysis of the thickness shear mode resonator for organic vapour sensing*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **99** (2-3) (2004) 355–360.
- [72] R. Lucklum, P. Hauptmann, *The Δf - ΔR QCM technique: an approach to an advanced sensor signal interpretation*, *Electrochimica Acta* **45** (22) (2000) 3907–3916.
- [73] W. Göpel, J. Hesse, *Sensors, A Comprehensive Survey*, Band 7, VCH Weinheim, 1994.
- [74] J. Haines, O. Cambon, D. Keen, M. Tucker, M. Dove, *Structural disorder and loss of piezoelectric properties in α -quartz at high temperature*, *Applied Physics Letters* **81** (2002) 2968.
- [75] D. Damjanovic, *Materials for high temperature piezoelectric transducers*, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **3** (5) (1998) 469–473.
- [76] H. Thanner, P. W. Krempel, W. Wallnöfer, P. M. Worsch, *GaPO₄ high temperature crystal microbalance with zero temperature coefficient*, *Vacuum* **67** (3-4) (2002) 687–691.
- [77] G. Ohlendorf, D. Richter, J. Sauerwald, H. Fritze, *High-Temperature Electrical Conductivity and Electro-mechanical Properties of Stoichiometric Lithium Niobate*, *Diffusion Fundamentals* **8** (2008) 6–1.
- [78] J. Haines, O. Cambon, N. Prudhomme, G. Fraysse, D. Keen, L. Chapon, M. Tucker, *High-temperature, structural disorder, phase transitions, and piezoelectric properties of GaPO₄*, *Physical Review B* **73** (1) (2006) 14103.
- [79] Y. Muraoka, K. Kihara, *The temperature dependence of the crystal structure of berlinite, a quartz-type form of AlPO₄*, *Physics and Chemistry of Minerals* **24** (4) (1997) 243–253.
- [80] D. Richter, H. Fritze, T. Schneider, P. Hauptmann, N. Bauersfeld, K. Kramer, K. Wiesner, M. Fleischer, G. Karle, A. Schubert, *Integrated high temperature gas sensor system based on bulk acoustic wave resonators*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **118** (1).
- [81] H. Kong, J. Wang, H. Zhang, X. Yin, S. Zhang, Y. Liu, X. Cheng, L. Gao, X. Hu, M. Jiang, *Growth, properties and application as an electro-optic Q-switch of langasite crystal*, *Journal of Crystal Growth* **254** (3-4)

- (2003) 360–367.
- [82] M. Adachi, T. Karaki, W. Miyamoto, *Surface acoustic wave properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (langasite) single crystals*, Japanese Journal of Applied Physics **38** (5B Pt 1) (1999) 3283–3287.
 - [83] T. Iwataki, H. Ohsato, K. Tanaka, H. Morikoshi, J. Sato, K. Kawasaki, *Mechanism of the piezoelectricity of langasite based on the crystal structures*, Journal of the European Ceramic Society **21** (10-11) (2001) 1409–1412.
 - [84] M. Schulz, J. Sauerwald, D. Richter, H. Fritze, *Electromechanical properties and defect chemistry of high-temperature piezoelectric materials*, Ionics **15** (2) (2009) 157–161.
 - [85] H. Fritze, M. Schulz, H. Seh, H. L. Tuller, *Sensor application-related defect chemistry and electromechanical properties of langasite*, Solid State Ionics **177** (26-32) (2006) 2313–2316.
 - [86] M. Schulz, *Untersuchung der Eigenschaften von Langasit für Hochtemperaturanwendungen*, Dissertation, Technische Universität Clausthal (2008).
 - [87] L. Slutsky, W. Wade, *Adsorption of Gases on Quartz Single Crystals*, The Journal of Chemical Physics **36** (1962) 2688.
 - [88] W. King Jr, *Piezoelectric Sorption Detector*, Analytical Chemistry **36** (9) (1964) 1735–1739.
 - [89] R. Lucklum, B. Henning, P. Hauptmann, K. D. Schierbaum, S. Vaihinger, W. Göpel, *Quartz microbalance sensors for gas detection*, Sensors & Actuators: A. Physical **27** (1-3) (1991) 705–710.
 - [90] C. Kößlinger, S. Drost, F. Aberl, H. Wolf, *Quartz crystal microbalance for immunosensing*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **349** (5) (1994) 349–354.
 - [91] M. Rodahl, F. Höök, A. Krozer, P. Brzezinski, B. Kasemo, *Quartz crystal microbalance setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments*, Review of Scientific Instruments **66** (1995) 3924.
 - [92] V. Lazarova, L. Spassov, V. Gueorguiev, S. Andreev, E. Manolov, L. Popova, *Quartz resonator with SnO_2 thin film as acoustic gas sensor*

- for NH_3 , *Vacuum* **47** (12) (1996) 1423–1425.
- [93] V. Georgieva, L. Spassov, N. Donkov, P. Petkov, M. Atanassov, *Detection of NH_3 by Quartz Crystal Microbalance Coated with Ta_2O_5* , *Plasma Processes And Polymers* **3** (2) (2006) 209.
- [94] J. Zhang, J. Hu, F. Zhu, H. Gong, S. O'Shea, *ITO thin films coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NO detection*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **87** (1) (2002) 159–167.
- [95] J. Caron, T. Kenny, L. LeGore, D. Libby, *A surface acoustic wave nitric oxide sensor*, 1997 IEEE Frequency Control Symposium, 1997.
- [96] M. Penza, L. Vasanelli, *SAW NO_x gas sensor using WO_3 thin-film sensitive coating*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **41** (1-3) (1997) 31–36.
- [97] T. Tatsuma, Y. Watanabe, N. Oyama, K. Kitakizaki, M. Haba, *Multichannel quartz crystal microbalance*, *Analytical Chemistry* **71** (17) (1999) 3632–3636.
- [98] P. Boeker, G. Horner, S. Roesler, *Monolithic sensor array based on a quartz microbalance transducer with enhanced sensitivity for monitoring agricultural emissions*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **70** (1-3) (2000) 37–42.
- [99] R. Smythe, R. Helmbold, G. Hague, K. Snow, *Langasite, langanite, and langatate bulk-wave Y-cut resonators*, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **47** (2) (2000) 355–360.
- [100] B. Zimmermann, R. Lucklum, P. Hauptmann, J. Rabe, S. Büttgenbach, *Electrical characterisation of high-frequency thickness-shear-mode resonators by impedance analysis*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **76** (1 June 2001) 47–57(11).
- [101] L. Li, M. Esashi, T. Abe, *A miniaturized biconvex quartz-crystal microbalance with large-radius spherical thickness distribution*, *Applied Physics Letters* **85** (2004) 2652.
- [102] V. Hung, T. Abe, P. Minh, M. Esashi, *Miniaturized, highly sensitive single-chip multichannel quartz-crystal microbalance*, *Applied Physics Letters* **81** (2002) 5069.
- [103] M. Michalzick, R. Wilke, S. Büttgenbach, *Miniaturized QCM-based flow system for immunosensor application in liquid*, *Sensors & Actuators: B.*

- Chemical **111** (2005) 410–415.
- [104] G. M. Kuzmicheva, E. N. Domoroschina, V. B. Rybakov, A. B. Dubovsky, E. A. Tyunina, *A family of langasite: growth and structure*, Journal of Crystal Growth **275** (1) (2005) e715–e719.
 - [105] S. Uda, S. Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba, J. Harada, *Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals*, Journal of Crystal Growth **237** (2002) 707–713.
 - [106] H. Sato, M. Kumatoriya, T. Fujii, *Control of the facet plane formation on solid-liquid interface of LGS*, Journal of Crystal Growth **242** (1-2) (2002) 177–182.
 - [107] I. H. Jung, T. Fukuda, K. H. Auh, *Rare-earth ion doped Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) crystals grown by the Czochralski method for the optic applications*, Journal of Ceramic Processing Research **3** (1) (2002) 69.
 - [108] S. Wang, J. Harada, S. Uda, *A wireless surface acoustic wave temperature sensor using langasite as substrate material for high-temperature applications*, Japanese Journal of Applied Physics **42** (9 B) (2003) 6124–6127.
 - [109] M. F. Dubovik, K. A. Katrunov, T. I. Korshikova, *The nature of langasite crystal's coloration*, Proceedings of the 49th IEEE International Frequency Control Symposium (1995) 638–641.
 - [110] Z. Wang, D. Yuan, L. Pan, X. Cheng, Y. Lv, X. Wang, S. Guo, X. Duan, J. Wang, D. Xu, *Crystal growth and thermal and optical properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **77** (5) (2003) 683–685.
 - [111] J. Macpherson, J. de Mussy, J. Delplancke, *High-Resolution Electrochemical, Electrical, and Structural Characterization of a Dimensionally Stable Ti/TiO₂/Pt Electrode*, Journal of the Electrochemical Society **149** (2002) B306.
 - [112] S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, *Investigation of high-temperature degradation of platinum thinfilms with an in situ resistance measurement apparatus*, Journal of Microelectromechanical Systems **7** (1) (1998) 128–135.
 - [113] M. Ehsasi, M. Matloch, O. Frank, J. H. Block, K. Christmann, F. S. Rys, W. Hirschwald, *Steady and nonsteady rates of reaction in a heterogeneously catalyzed reaction: Oxidation of CO on platinum, experiments and*

- simulations*, The Journal of Chemical Physics **91** (1989) 4949.
- [114] H. Fritze, *High temperature piezoelectric materials: Defect chemistry and electro-mechanical properties*, Journal of Electroceramics **17** (2) (2006) 625–630.
 - [115] D. Lim, I. Yoon, S. Danyluk, *Effect of electric field on chemical mechanical polishing of langasite*, Wear **249** (5) (2001) 397–400.
 - [116] M. Jang, K. Joo, K. Auh, *CMP (Chemical Mechanical Polishing) characteristics of langasite single crystals for SAW filter applications*, Journal of Ceramic Processing Research **1** (1) (2000) 1–8.
 - [117] S. Laffey, J. Vig, M. Hendrickson, *Method of polishing langasite*, US Patent 5,605,490 (Feb. 25 1997).
 - [118] I. H. Jung, K. B. Shim, K. H. Auh, T. Fukuda, *The defect distribution and chemical etching of Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) crystals grown by the Czochralski method*, Materials Letters **46** (6) (2000) 354–357.
 - [119] J. S. Danel, F. Michel, G. Delapierre, *Micromaching of Quartz and its Application to an Acceleration Sensor*, Sensors & Actuators **A21-A23** (1990) 971–977.
 - [120] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel, *Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions*, Journal of the Electrochemical Society **137** (11) (1990) 3612–3626.
 - [121] T. Leblois, C. Tellier, T. Messaoudi, *Chemical etching of Y-rotated quartz plates: experiments and theoretical approach*, Sensors & Actuators: A. Physical **61** (1-3) (1997) 405–414.
 - [122] M. Honda, *Impedance Measurement Handbook*, Agilent Technologies, 2006.
 - [123] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2005.
 - [124] X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, J. Zhang, *AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis - A review*, International Journal of Hydrogen Energy **32** (17) (2007) 4365–4380.
 - [125] M. E. Ozarem, P. Shukla, M. A. Membrino, *Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements*, Electrochimica Acta **47** (2002) 2027–2034.

- [126] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element*, Journal of Electroanalytical Chemistry **176** (1984) 275–295.
- [127] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, W. Vetterling, *Numerical recipes*, Cambridge University Press Cambridge, 2007.
- [128] F. R. Lack, G. W. Willard, I. E. Fair, *Piezoelectric apparatus*, US Patent 2,218,200 (1940).
- [129] V. M. Mecea, J. O. Carlsson, P. Heszlér, M. Bartan, *Development and Testing of a High-Temperature Quartz-Crystal Microbalance*, Vacuum **46** (7) (1995) 691–694.
- [130] D. Pierce, Y. Kim, J. Vig, *A temperature insensitive quartz microbalance*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control **45** (5) (1998) 1238–1245.
- [131] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, *Electrical conductivity and lattice defects in nanocrystalline cerium oxide thin films*, Journal of the American Ceramic Society **84** (9) (2001) 2007–2014.
- [132] S. Hertl, E. Benes, L. Wimmer, M. Schmid, *Investigation of quartz crystal thickness shear and twist modes using a new noninterferometric laser speckle measurement method*, in: IEEE Transactions On Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, Band 33, IEEE, 1986, 120–120.
- [133] D. Zhang, D. Brodie, *Photoresponse of polycrystalline ZnO films deposited by rf bias sputtering*, Thin Solid Films **261** (1-2) (1995) 334–339.
- [134] X. Zheng, Q. Li, W. Hu, D. Chen, N. Zhang, M. Shi, J. Wang, L. Zhang, *Photoconductive properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition*, Journal of Luminescence **122** (2007) 198–201.
- [135] S. Uda, A. Bungo, C. Jian, *Growth of 3-inch Langasite Single Crystal and Its Application to Substrate for Surface Acoustic Wave Filters*, Japanese Journal of Applied Physics **38** (9B) (1999) 5516–5519.
- [136] N. Izu, W. Shin, N. Murayama, S. Kanzaki, *Resistive oxygen gas sensors based on CeO₂ fine powder prepared using mist pyrolysis*, Sensors & Actuators: B. Chemical **87** (1) (2002) 95–98.
- [137] G. Eranna, B. Joshi, D. Runthala, R. Gupta, *Oxide Materials for De-*

- velopment of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **29** (3) (2004) 111–188.
- [138] I. Riess, H. Janczikowski, J. Nölting, *O₂ chemical potential of nonstoichiometric ceria, CeO_{2-x}, determined by a solid electrochemical method*, Journal of Applied Physics **61** (1987) 4931.
- [139] A. Tschöpe, *Interface defect chemistry and effective conductivity in polycrystalline cerium oxide*, Journal of electroceramics **14** (1) (2005) 5–23.
- [140] G. Brauer, K. Gingerich, *Über die Oxide des Cers-V: Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an Ceroxiden*, J. inorg. nucl. Chem. **16** (1960) 87–99.
- [141] M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger, *Thermodynamic modelling of the cerium-oxygen system*, Solid State Ionics **177** (11-12) (2006) 989–1001.
- [142] V. Perrichon, A. Laachir, S. Abouarnadasse, O. Touret, G. Blanchard, *Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere*, Applied Catalysis A, General **129** (1) (1995) 69–82.
- [143] J. L. G. Fierro, J. Soria, J. Sanz, J. M. Rojo, *Induced changes in ceria by thermal treatments under vacuum or hydrogen*, Journal of Solid State Chemistry **66** (1) (1987) 154–162.
- [144] S. Bernal, J. J. Calvino, G. Cifredo, J. M. Gatica, J. A. P. Omil, J. M. Pintado, *Hydrogen Chemisorption on Ceria - Influence of the Oxide Surface-Area and Degree of Reduction*, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions **89** (18) (1993) 3499–3505.
- [145] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 1 – Formation of carbonate species on dehydroxylated CeO₂ at room temperature*, Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I **85** (4) (1989) 929–943.
- [146] E. Ansorge, S. Schimpf, S. Hirsch, B. Schmidt, J. Sauerwald, H. Fritze, *Microelectromechanical structures in langasite (La₃Ga₅SiO₁₄) by wet chemical etching*, Proceedings Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Transducers'05 Barcelona, Band 1, 2005.
- [147] E. Ansorge, K. Pitschmann, B. Schmidt, J. Sauerwald, H. Fritze, *Plano-Convex Shaped Langasite Microbalances for High Temperature Ap-*

- plications, IEEE Sensors (2007) 1424–1427.
- [148] D. Richter, J. Sauerwald, H. Fritze, E. Ansorge, B. Schmidt, *Miniaturized resonant gas sensors for high-temperature applications*, 2008 IEEE Sensors (2008) 1536–1539.
 - [149] J. Sauerwald, D. Richter, E. Ansorge, B. Schmidt, H. Fritze, *Doped monolithic langasite structures for high temperature MEMS*, Solid State Ionics **179** (21-26) (2008) 928–931.
 - [150] W. Göpel, K. D. Schierbaum, *SnO₂ sensors: current status and future prospects*, Sensors & Actuators: B. Chemical **26** (1-3) (1995) 1–12.
 - [151] M. Olvera, R. Asomoza, *SnO₂ and SnO₂ : Pt thin films used as gas sensors*, Sensors & Actuators: B. Chemical **45** (1) (1997) 49–53.
 - [152] M. Batzill, U. Diebold, *The surface and materials science of tin oxide*, Progress in Surface Science **79** (2-4) (2005) 47–154.
 - [153] G. Murken, M. Trömel, *Über das bei der Disproportionierung von SnO entstehende Zinnoxid, Sn₂O₃*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **397** (2) (1973) 117–126.
 - [154] Y. Li-Zi, S. Zhi-Tong, W. Chang-Zheng, *A thermodynamic study of tin oxides by coulometric titration*, Journal of Solid State Chemistry **113** (2) (1994) 221–224.
 - [155] T. Schneider, D. Richter, S. Doerner, H. Fritze, P. Hauptmann, *Novel impedance interface for resonant high-temperature gas sensors*, Sensors & Actuators: B. Chemical **111** (2005) 187–192.
 - [156] S. Doerner, T. Schneider, P. Hauptmann, *Wideband impedance spectrum analyzer for process automation applications*, Review of Scientific Instruments **78** (10) (2007) 105101.
 - [157] T. Schneider, S. Doerner, P. Hauptmann, D. Richter, H. Fritze, *Fast impedance analyzer interface with direct-sampling-technique for highly damped resonant gas sensors*, in: Proceedings The 4th IEEE International Conference on Sensors Irvine 2005, 2005.
 - [158] V. Rohde, H. Maier, K. Krieger, R. Neu, J. Perchermaier, *Carbon layers in the divertor of ASDEX Upgrade*, Journal of Nuclear Materials **290** (2001) 317–320.
 - [159] J. Vig, *Temperature-insensitive dual-mode resonant sensors-a review*, Sen-

sors Journal, IEEE **1** (1) (2001) 62–68.

- [160] J. Olin, G. Sem, *Piezoelectric Microbalance For Monitoring the Mass Concentration of Suspended Particles*, Atmospheric Environment (1967) **5** (8) (1971) 653–668.
- [161] E. Palomba, E. Colangeli, P. Palumbo, A. Rotundi, J. Perrin, E. Bussoletti, *Performance of micro-balances for dust flux measurement*, Advances in Space Research **29** (8) (2002) 1155–1158.

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Holger Fritze bedanken, dass er mir die Durchführung der Promotion ermöglicht und die Betreuung der Arbeit übernommen hat. Durch seine Ideen und Anregungen hat er die Entstehung der Arbeit maßgeblich unterstützt.

Herrn Prof. Dr. Peter Hauptmann vom Institut für Mikro- und Sensorsysteme (IMOS) der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie die gute Zusammenarbeit in den beiden gemeinsamen Forschungsprojekten, die einen großen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben. Zur positiven Arbeitsatmosphäre zwischen den beiden Arbeitsgruppen haben auch die Mitarbeiter am IMOS, besonders Herr Dr. Thomas Schneider sowie Herr Jörg Fochtmann, beigetragen.

Herrn Ebeling danke ich für seinen „goldenen Finger“ bei der Bearbeitung der empfindlichen Proben sowie bei der Unterstützung bei eigenen Versuchen der Probenpräparation. Auch Herr Koch und die gesamte mechanische Werkstatt des Instituts für Metallurgie haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe möchte ich mich für die Unterstützung, die Motivation und die zahlreichen und fruchtbaren Diskussionen bedanken. Frau Dr. Claudia Swanson und Frau Silja Schmidtchen danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit, Herrn Dr. Michal Schulz für die Hilfe in allen Fragen der Messtechnik und Elektronik sowie Herrn Steffen Brauns für die Arbeit, die er bei der Verbesserung der Laborsoftware geleistet hat. Nicht vergessen werden darf vor allem Herr Jan Sauerwald, mein langjähriger Büronachbar, der durch viele Diskussionen, Anregungen und das Kochen des Motivations-Tees in langen Labornächten viel zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Den Sekretärinnen Frau Franzmeier, Frau Schönebaum und Frau Nietzel danke ich für die Unterstützung bei dem alltäglichen Kampf mit der

Bürokratie und der meist unbürokratischen Hilfe in allen organisatorischen Angelegenheiten.

Bei Norman und Katrin Bauersfeld möchte ich mich für die vielen netten gemeinsamen Stunden bedanken, die mir oft neue Kraft und Energie gegeben haben.

Auch ohne die schnelle und oft auch nicht einfache Unterstützung meiner Eltern bei Umzügen, Kinderkrankheiten und sonstigen Zwischenfällen wäre ein Abschluss dieser Arbeit wahrscheinlich nicht möglich gewesen.

Vor allem möchte ich mich aber bei meiner Familie bedanken. Meine beiden Kinder Hanaka und Akira haben mir durch ihre ansteckende Lebensfreude und ihre manchmal unzählbare Energie immer wieder neue Kraft gegeben. Ein ganz besonderer Dank geht an meine Frau Yuka, die mir in schwierigen Zeiten oft den Rücken frei gehalten hat, mich unterstützt hat und mich trotz der arbeitsbedingten Umzüge, welche auch ihr eigenes Studium oft erschwerten, motiviert hat weiter zu machen und die Arbeit zu Ende zu bringen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Denny Richter

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Denny Richter

Lebenslauf

Name	Denny Richter
Geburtsdatum	12. August 1979
Geburtsort	Freiberg / Sachsen
Familienstand	verheiratet
Wohnsitz	Süntelweg 7, 37081 Göttingen
1986 - 1992	Polytechnische Oberschule „Bruno Siegel“ in Niederbrotzsch
1992 - 1998	Ulrich-Rülein-Gymnasium Freiberg/Sa. (Abschluss mit dem Abitur)
1998 - 1999	Wehrdienst im Panzerbataillon 154, Westerborg
1999 - 2003	Studium „Physikalische Technik und in Informationsverarbeitung“ an der FH Merseburg (Abschluss Dipl.-Ing. (FH)) Diplomarbeit „Charakterisierung von TiO ₂ -, CeO ₂ - und YBa ₂ Cu ₃ O ₇ -beschichteten Hochtemperatursensoren“
2003 - 2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG „Thermochemie und Mikrokinetik“ am Institut für Metallurgie der TU Clausthal
seit 2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG „Sensorik von Hochtemperaturprozessen“ im LaserAnwendungsCentrum der TU Clausthal